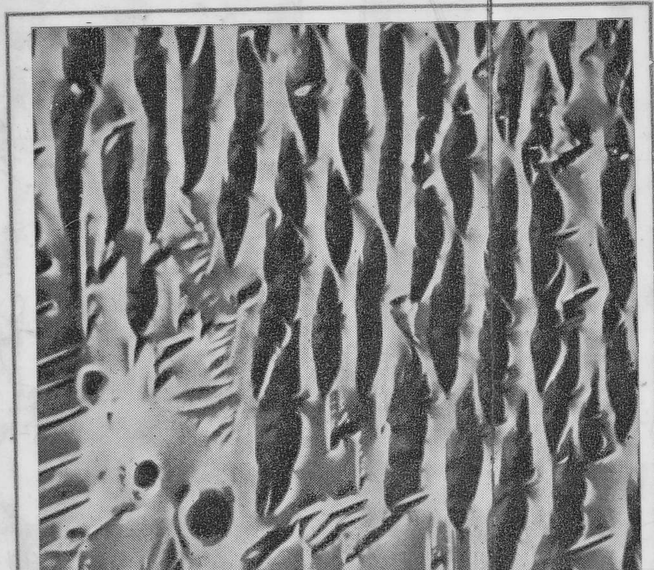
Е.М. САВИЦКИЙ
Г.С. БУРХАНОВ

РЕДКИЕ МЕТАЛЛЫ И СПЛАВЫ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ



2 р. 70 к.

Е.М.САВИЦКИЙ Г.С.БУРХАНОВ

РЕДКИЕ МЕТАЛЛЫ И СПЛАВЫ

В книге члена-корреспондента АН СССР Е. М. Савицкого и доктора технических наук Г. С. Бурханова в физико-химическом аспекте рассмотрен широкий круг теоретических, методических и технологических вопросов в области металловедения редких металлов и сплавов, что позволяет использовать материалы авторов в научно-исследовательских организациях и в промышленности при изучении, разработке и производстве сплавов редких металлов.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ им. А. А. БАЙКОВА

Е.М.САВИЦКИЙ
Г.С.БУРХАНОВ

РЕДКИЕ МЕТАЛЛЫ И СПЛАВЫ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
МОСКВА, 1980 г.

УДК 669.018.45

Савицкий Е. М., Бурханов Г. С. **Редкие металлы и сплавы. Физико-химический анализ и металловедение.** М.: Наука, 1980.

В монографии приводятся сведения о кристаллической структуре, особенностях межатомной связи и физических свойствах редких металлов. Рассматриваются особенности взаимодействия редких металлов по группам периодической системы (двойные, тройные и многокомпонентные диаграммы состояния), вопросы создания и применения сплавов на основе редких металлов. Приводятся основные положения и закономерности физико-химического анализа, развитие его методов, особенности экспериментальной техники, необходимой для исследования редких металлов и сплавов. Рассматривается применение физико-химического анализа к решению металловедческих задач: выбор оптимального состава сплавов, разработка режимов пластической деформации и термической обработки. Приводятся результаты анализа отдельных систем редких металлов на монокристаллическом уровне. Отмечены основные тенденции и задачи в развитии физикохимии и металловедения редких металлов. Монография может быть полезна научным сотрудникам, занимающимся исследованием и разработкой сплавов редких металлов в физико-химическом аспекте, а также работникам промышленности, интересующимся вопросами производства и применения редких металлов и сплавов.

Табл. 13. Ил. 91. Лит. 561 назв.

Ответственный редактор
академик И. В. ТАНАНАЕВ

С $\frac{31101\text{-}542}{055(02)80}$ 900-79, кн. 2. 2605000000 © Издательство «Наука», 1980 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Написать эту книгу авторов побудили два обстоятельства: все возрастающая роль редких металлов и сплавов в научно-техническом прогрессе и отсутствие литературы, излагающей в физико-химическом аспекте вопросы исследования и разработки сплавов редких металлов, технологии их получения и применения. Между тем, как показала практика, такой подход к проблеме редких металлов и сплавов оказался наиболее плодотворным. Поэтому составление плана книги, подбор материала и его истолкование осуществлены авторами с физико-химических позиций.

В книге изложены основные принципы и закономерности физико-химического анализа, сформулированные Н. С. Курнаковым и развитые его школой. Рассмотрены теоретические и экспериментальные методы физико-химического анализа, их развитие на современном этапе.

Учитывая физико-химическую направленность данной монографии, значительное внимание в ней уделено вопросам взаимодействия редких металлов друг с другом, с другими элементами периодической системы (металлами и неметаллами), взаимосвязи структуры и свойств в соответствии с положением редких металлов в периодической системе. Приводятся данные о структуре и свойствах сплавов на основе редких и тугоплавких металлов, имеющих значительное техническое применение. Показана плодотворность физико-химического подхода для научного обоснования и выбора оптимальных технологических процессов получения и обработки изделий из редких металлов и сплавов.

Авторы с благодарностью примут замечания читателей по содержанию данной монографии и постараются их учесть в последующей работе.

За помощь при оформлении рукописи авторы благодарят М. И. Белобородову и И. В. Власову.

ВВЕДЕНИЕ

Появление новых отраслей техники — атомной, электронной, ракетно-космической — выдвигает многообразные и непрерывно возрастающие требования к неорганическим материалам, в том числе металлическим. Часто решение задач, связанных с этими требованиями, достигается применением редких металлов, их сплавов и соединений. Требования современной техники и вызвали к жизни появление новой отрасли — промышленности редких металлов, а также соответствующего направления науки — физикохимии и металловедения редких металлов и сплавов, в основе которого лежат разработка теоретических основ создания новых материалов на основе редких металлов с заданным комплексом физических свойств, методов их получения и обработки, а также изыскание областей промышленного использования.

Как показывает опыт, в комплексе методов, используемых металловедением, ведущее место занимает физико-химический анализ металлических систем, т. е. систематическое исследование физических свойств сплавов в зависимости от изменения их химического и фазового состава.

Физико-химический анализ как научное направление сформировался в начале XX в. Его основоположник академик Н. С. Курнаков писал: «Совместной непрерывной работой теории и эксперимента на наших глазах раскрывается новая пограничная область химического знания, которая имеет целью определение химической природы одно- и поликомпонентных систем на основании изучения соотношений между составом и физико-химическими свойствами. Эту область можно назвать физико-химическим анализом. Являясь по сущности своей задачи одной из глав теоретической химии, физико-химический анализ имеет бесчисленные приложения в пограничных науках и технике».

Надо отметить, что, используя даже сравнительно простые физические измерения и опираясь на фундаментальные законы термодинамики, физико-химический анализ позволил сделать глубокие выводы и обобщения. Достаточно сказать о природе твердых растворов и химических соединений.

Наибольший вклад в представления о природе металлических фаз и условиях их образования внесли в нашей стране Н. С. Курнаков, С. Ф. Жемчужный, Н. И. Степанов, Г. Г. Уразов, С. А. Погодин, В. Я. Аносов, А. В. Николаев, И. В. Тананаев, Н. В. Агеев, С. Т. Конобеевский, А. А. Бочвар, И. И. Корнилов и др.; из иностранных ученых — В. Юм-Розери, Н. Мотт, О. Кубашевский, К. Гшнейднер, А. Даркен, Р. Гурри, П. Бек, Ф. Лавес, Б. Новотный и др.

Сила физико-химического анализа в его классической форме состоит в том, что получаемые посредством его выводы, основанные на данных опыта и математическом анализе, не зависят ни от каких гипотетических представлений о строении вещества. Путем геометрического анализа химических диаграмм можно только установить, какие превращения протекают в данной системе, но нельзя ответить на вопрос, как и почему они протекают. Однако на современной стадии развития физико-химического анализа его результаты все чаще связываются с данными теоретической физики и химии, используется новейшая экспериментальная техника, в том числе и ЭВМ. Характер физико-химического взаимодействия компонентов анализируется на основе электронного строения свободных атомов, а также электронного строения твердого тела (зоны Бриллюэна, поверхности Ферми и т. д.). С помощью этих представлений уже делаются попытки прогноза и расчета физических свойств отдельных фаз. Связь физико-химического анализа со статистической физикой, электронной теорией металлов и квантовой химией позволяет в известной мере не только объяснить, почему и как протекают физико-химические процессы, но и подойти к расчету диаграмм состояния, прогнозу возникающих при взаимодействии компонентов фаз, реакций, которые возникают между ними, к расчету физических свойств. Все это значительно сокращает объем экспериментальной работы по построению диаграмм состояния и созданию на этой основе новых сплавов с заданными физическими свойствами.

Разработка методов расчета физических и химических свойств позволяет в ряде случаев на только теоретически определить свойства металлических сплавов того или иного состава, но и понять природу происходящих процессов, так как расчет строится на определенной физической модели. Примером могут служить представления о зонной структуре энергетического спектра электронов, поверхности Ферми. Разработка и применение метода псевдопотенциалов к расчету электрических и упругих характеристик для щелочных и поливалентных металлов развили дальше представления об электронной структуре (экранирующее действие внутренних электронов, разделение электронов на внутренние и валентные, представления о самосогласованном поле и среднем потенциале при электрон-электронном взаимодействии).

Наука о металлах и сплавах впитывает в себя все достижения естественных фундаментальных наук, в первую очередь физики и химии. Можно сказать, что металловедение или физикохимия металлов — это синтез физики металлов и химии металлических сплавов.

Основные принципы и закономерности физико-химического анализа в равной степени справедливы как для неорганических, так и для органических веществ.

В настоящей монографии авторы пытались в физико-химическом аспекте изложить материал о редких металлах и сплавах. Редкие металлы охватывают обширную группу элементов периодической системы: рассеянные элементы (индий, галлий, рений), редкоземельные металлы (скандий, иттрий, лантаниды), переходные тугоплавкие металлы IVA — VIA групп, платиновые и трансурановые металлы. Каждая из перечисленных групп металлов характеризуется специфическими физическими и химическими свойствами, имеет свои области применения в современной технике. В монографии рассматриваются в основном редкие металлы, относящиеся к IVA—VIA группам периодической системы, рений, платиновые и редкоземельные металлы. Большинство из перечисленных элементов характеризуется тугоплавкостью и высокой химической активностью. На примере этих объектов авторы хотели показать, что идеи физико-химического анализа не устарели. Без них невозможен научно обоснованный подход к вопросам разработки сплавов с заданными физическими свойствами, методов и режимов их плавки, литья, пластической деформации, термической обработки, очистки веществ, синтезирования монокристаллов и т. д.

Необходимо дальнейшее углубление исследований в этом направлении: изучение фаз на современном физическом уровне, привлечение дислокационных представлений, учет кристаллографических дефектов и ориентаций при исследовании диаграмм состав — свойство на монокристаллах, определение констант чистейших металлов, привлечение новейших методов анализа состава и строения веществ, использование ЭВМ для управления экспериментом и обработки данных и т. д.

Научно-исследовательские работы в области редких металлов и сплавов, в том числе на монокристаллическом уровне, резко увеличили объем знаний в области металловедения и физико-химического анализа, способствовали дальнейшему развитию экспериментальной техники и теоретических методов расчета сплавов, привлечению смежных наук к решению задач физико-химического анализа, позволили разработать ряд металлических материалов со свойствами, необходимыми для современной техники.

ГЛАВА I

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

1. ПРИНЦИПЫ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Задача физико-химического анализа — исследование превращений в химических равновесных системах с помощью геометрических и физических методов [1—3]. Физико-химический анализ оперирует такими понятиями, как термодинамическая система, компоненты, фазы, термодинамическое равновесие и т. д.

В отличие от препаративного метода физико-химический анализ изучает природу и состав образующихся в системе фаз, не прибегая к их выделению и анализу; в его основе лежит изучение функциональной зависимости между физическими свойствами химической равновесной системы и факторами, определяющими ее равновесное состояние: концентрацией x, давлением P и температурой T. Физико-химический анализ, изучая количественные изменения физических свойств в функции от параметров равновесия (состав, давление, температура), определяет качественные превращения, протекающие в системе (число, химическую природу и границы существования фаз, образующихся в результате взаимодействия компонентов при заданных параметрах равновесия системы).

В. Я. Аносов и С. А. Погодин подчеркивают, что физико-химический анализ является диалектическим методом познания [2]. Переход от количественных изменений физических свойств к качественным изменениям, протекающим в системе при изменении параметров равновесия, осуществляется с помощью геометрического анализа химических диаграмм, которые строятся в координатах фактор равновесия — свойство. Подобно тому, как в математическом анализе функциональная зависимость является важнейшим и основным понятием, в физико-химическом анализе химическая диаграмма состав—свойство, отражающая функциональную зависимость физических свойство от химического состава, также является основным понятием [3]. Одним из примеров химических диаграмм (диаграмм состав—свойство) является диаграмма состояния, у которой свойством является температура фазовых превращений. В то же время диаграммы состояния в координатах

состав—температура отличаются от диаграмм состав—свойство тем, что показывают не частное свойство определенной фазы, а кривые или поверхности равновесия фаз, т. е. области их устойчивого существования; переход через границы этих областей соответствует превращению одной фазы в другую [4]. В отличие от диаграмм состав—свойство, в которых физический смысл имеют только точки линий или поверхностей, выражающих определенную зависимость, в диаграммах состояния любая точка диаграммы имеет физический смысл, так как отражает определенное состояние фаз, находящихся в равновесии.

В зависимости от числа параметров, определяющих состояние системы, диаграмма состояния изображается в пространстве любого числа измерений. Отмечая значение химических диаграмм, Н. С. Курнаков подчеркивал, что с их появлением «химия получает международный геометрический язык, аналогичный языку химических формул», и «все детали процесса химического взаимодействия, например появление новых фаз и определенных соединений, образование жидких и твердых растворов, находят себе точное и определенное отражение в том геометрическом комплексе линий, поверхностей и точек, который образует химическую диаграмму» [1]. По образному выражению одного из ближайших учеников Н. С. Курнакова, проф. Н. И. Степанова, «диаграмма — наше оружие, с которым мы идем в бой за познание вещества, а следовательно, за овладением веществом» [5].

В основе физико-химического анализа лежат два общих положения — принцип непрерывности и принцип соответствия, сформулированные впервые Н. С. Курнаковым. В. Я. Аносов и С. А. Погодин дают следующие формулировки этих принципов. Принцип непрерывности: при непрерывном изменении параметров, определяющих состояние системы, свойства ее отдельных фаз изменяются непрерывно, в то время как свойства системы, взятой в целом, изменяются тоже непрерывно, но при условии, что не возникают новые фазы и не исчезают старые. Принцип соответствия: каждому комплексу фаз, находящихся в данной системе в равновесии, соответствует на диаграмме определенный геометрический образ. Принципы непрерывности и соответствия лежат в основе наших представлений о диаграммах состояния и экспериментальных методах их построения. С диаграммами состояния неразрывно связаны диаграммы состав—свойство. В комплексе эти диаграммы характеризуют не только различные состояния сплавов в зависимости от состава, температуры, давления, но одновременно и физико-химические свойства этих сплавов при заданных параметрах равновесия.

Диаграмма состояния дает возможность установить фазовый состав сплава определенной концентрации в условиях равновесия, качественно и количественно охарактеризовать находящиеся в равновесии фазы, проанализировать процессы кристаллизации, а также фазовых превращений в твердом состоянии, происходящих при нагреве и охлаждении, качественно охарактеризовать структуру сплава, получаемую в результате фазовых превращений, и т. д. В сущности говоря, в диаграммах состояния и диаграммах состав—свойство заложена практически вся информация по физико-химическому исследованию сплавов, необходимая для разработки новых композиций.

При построении и анализе диаграмм состояния важное значение имеют функции состояния — внутренняя U и свободная F энергии, термодинамический потенциал G, энтальпия H, энтропия S. Из рассмотрения зависимости этих функций от параметров равновесия может быть получен общий вид диаграммы состояния. Как известно, зависимости между функциями состояния, полученные на основе I и II законов термодинамики ($U = F + TS$; $H = F + PV + TS$), лежат в основе термодинамического анализа диаграмм состояния. Для решения ряда вопросов физико-химического анализа важное значение имеет представление о химическом потенциале. Например, с помощью представления о химическом потенциале выводится правило фаз, значение которого в физико-химическом анализе трудно переоценить. Сущность этого правила, сформулированного в общей форме Гиббсом, заключается в том, что, имея определенную термодинамическую систему, можно произвольно задать лишь определенное число параметров, определяющих ее состояние; остальные же параметры получат значения в зависимости от значений параметров, выбранных произвольно. В аналитической форме правило записывается следующим образом:

$$C = K - \varphi + 2,$$

где C — вариантность системы или число степеней свободы, K — число компонентов, φ —число равновесных фаз, 2 — число внешних факторов равновесия (температура и давление).

При постоянном давлении можно принять:

$$C = K - \varphi + 1.$$

Правило фаз широко используется при анализе фазовых равновесий, в том числе металлических систем. Оно позволяет объяснить кривые охлаждения сплавов, связанные с процессами кристаллизации и фазовых превращений в твердом состоянии, возможность существования фазового равновесия при заданной температуре, установить отклонение реальной структуры сплава от структуры, соответствующей состоянию, близкому к равновесному. Правило фаз дает возможность контролировать правильность построения диаграмм состояния.

Следствием из правила фаз Гиббса является правило Г. Мазинга о числе фаз в соприкасающихся фазовых областях: два пространства состояния могут граничить между собой по некоторой поверхности лишь в том случае, если число фаз одного пространства на единицу больше или меньше числа фаз другого пространства. В частном случае для двойных систем, изображаемых на плоскости,

по кривым линиям раздела фазовых областей могут граничить фазовые области, число фаз в которых отличается на единицу.

Вопрос о числе фаз в соприкасающихся фазовых областях для двойных, тройных и многокомпонентных систем подробно рассмотрен в работах [87, 88].

Важное значение при анализе диаграмм состояния имеют правило рычага для двойных систем и правило центра тяжести (для тройных систем), которые позволяют определить количественные соотношения находящихся в равновесии фаз, оценить интенсивность кристаллизации и фазовых превращений в твердом состоянии. Обобщенное правило центра тяжести для многокомпонентных систем дается авторами работ [87, 88].

Следует упомянуть также о законах действующих масс, распределения и принципе Ле Шателье, имеющих важное значение для анализа равновесного состояния.

Общие принципы построения и анализа однокомпонентных, двух- и трехкомпонентных диаграмм состояния подробно изложены в капитальном труде В. Я. Аносова и С. А. Погодина [2]. Поэтому в рамках данной монографии мы не будем касаться этих вопросов. Для изображения четверных систем прибегают к пространственному методу изображения, предложенному выдающимся русским кристаллографом Е. С. Федоровым. При исследовании пятерных систем используется метод оптимальных проекций. Подробно изображение многокомпонентных химических систем рассматривается в работе [6]. Методы изображения четверных систем рассмотрены А. М. Захаровым [89]. Анализ геометрических образов диаграммы состав—свойство позволяет сделать определенные заключения о физико-химической природе той или иной фазы равновесной диаграммы состояния. Эта задача решается как с помощью диаграмм, отображающих зависимости свойств от состава и температуры (политермы), так и диаграмм зависимости свойств от температуры и давления при постоянной концентрации (изоконцентраторы). При анализе конденсированных металлических систем до последнего времени рассматривались большей частью диаграммы, отражающие зависимость свойств от состава и температуры. В меньшей степени исследовались диаграммы давление—свойство. У нас в стране влияние давления на структуру и свойства вещества изучается школой академика Верещагина. Влияние давления на фазовые превращения металлических систем рассматривается в работе [7].

При исследовании влияния давления до 60 кбар на диаграмму состояния системы углерод—марганец—никель установлено, что с увеличением давления поверхности ликвидус и солидус смещаются к более высоким температурам [99]. Значительное влияние оказывает давление на протекание эвтектических и перитектических реакций. На примере системы свинец—алюминий показано, что увеличение давления до 35 кбар повышает температуру кристаллизации эвтектики с 288 до 422° С [100]. Установленной зависимости отвечает уравнение: $t(°C) = 288 + 5{,}456P - 0{,}0467\,P^2$.

2. ТОПОЛОГИЯ И МЕТРИКА ХИМИЧЕСКОЙ ДИАГРАММЫ

Учение о равновесной диаграмме состав—свойство имеет два направления [5].

1. Топология химической диаграммы, т. е. изучение общих геометрических свойств диаграммы, неизменных при ее преобразовании. Топологические свойства диаграммы были установлены работами Н. С. Курнакова [1, 4, 8]. Развитие топологии многокомпонентных систем нашло отражение в работе [87].

2. Метрика химической диаграммы, т. е. теоретическое построение диаграммы на основе законов, управляющих химическими превращениями. Эти исследования устанавливают количественную связь между элементами диаграммы данного типа и, что особенно важно, связь между величинами, характеризующими процесс, протекающий в системе, и геометрическими свойствами диаграммы. Одним из основоположников работ в этом направлении был Н. И. Степанов [5].

Рассмотрим некоторые основные положения топологии химической диаграммы. Как известно, основными понятиями топологии являются комплекс и симплекс, а основной ее метод — разбиение фигуры на простейшие элементы — симплексы.

При исследовании равновесия в системе на основе диаграмм состав — свойство важно знание общего строя диаграмм, т. е. того, что является общим для всех видов диаграмм [2, 4].

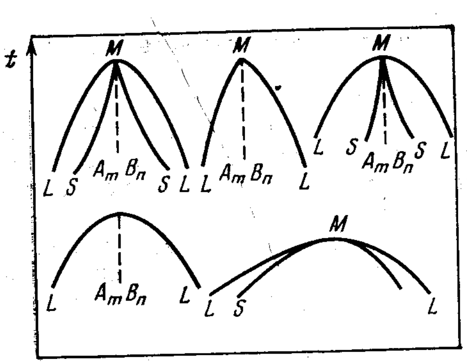
Топологию химической диаграммы определяют основные принципы физико-химического анализа — соответствия и непрерывности. Составными частями диаграммы состояния являются координатный симплекс (диаграмма состава) с соединительными элементами, образующими координатный остов и фазовый комплекс. Взаимное расположение геометрических элементов определяется протекающими в системе реакциями. В общей форме для многокомпонентной системы фазовый комплекс представляет собой звезду с вершиной, из которой исходят лучи с заключенными между ними поверхностями и заключенными между поверхностями объемами. Лишь простейшие диаграммы состояния могут быть составлены из координатного симплекса и соответствующей фазовой звезды. Если в системе образуются новые вещества, то диаграмма имеет более сложное строение и может быть разбита на простейшие (вторичные) диаграммы.

В случае двойных систем линии, отвечающие составу химического соединения, делят топологически диаграмму на несколько простых (вторичных) диаграмм; для разбиения сложных тройных систем прибегают к методу триангуляции, а четверных — к тетраэдрации (разбиение на вторичные тетраэдры). Сформулированы правила и предложены соотношения между параметрами триангуляции тройных систем с изоморфными промежуточными фазами [91].

Диаграммы состав—свойство при всем разнообразии их форм показывают удивительное единство в своем строении [2]. Н. С. Курнаковым было высказано положение, согласно которому политермы n-компонентной системы аналогичны по строению изотерме $(n+1)$-компонентной системы, т. е. в $(n+1)$-компонентной системе один из компонентов геометрически играет ту же роль, что температура в n-компонентной системе. При этом подчеркивалось, что это аналогия, а не тождество, так как нельзя температуру на политермах считать тождественной концентрации третьего компонента. Приведенное выше положение основывается на том, что топология изучает преобразование пространства, рассматривая исключительно число и относительное положение геометрических элементов, не принимая во внимание их размеры. Аналогия между основными понятиями теории групп и теории химического равновесия (например, инвариант группы аналогичен химическому инварианту системы) является причиной сходства таких разных предметов, как преобразование пространства и превращение в равновесных системах. Мысль об этой аналогии была высказана Н. С. Курнаковым, что позволило ему сформулировать одно из важнейших понятий топологии химической диаграммы — понятие о химическом индивиде и сингулярной точке: «Химический индивид, принадлежащий определенному химическому соединению, представляет фазу, которая обладает сингулярными или дальтоновскими точками на линиях ее свойств.

Состав, отвечающий этим точкам, остается постоянным при изменении факторов равновесия системы». Сингулярная точка при всех преобразованиях координат не меняет своего характера в отличие от других экстремальных точек на диаграммах состав—свойство, которые могут исчезать и появляться вновь при соответствующих изменениях координат. Учение Н. С. Курнакова о сингулярных точках является дальнейшим развитием представлений Д. И. Менделеева о растворах. Согласно Менделееву, производная свойства по концентрации претерпевает разрыв в точке, отвечающей концентрации образования определенного недиссоциированного соединения. Касательная в этой точке кривой свойства становится неопределенной; имеются два предельных ее положения. Таким образом, при образовании недиссоциированного химического соединения возникает кажущееся противоречие с принципом соответствия. Это противоречие устраняется, если, согласно Н. С. Курнакову, принять, что сингулярная точка является пересечением двух ветвей одной и той же непрерывной кривой. Системы, в которых она наблюдается, называются рациональными в отличие от иррациональных, характеризующихся присутствием диссоциированных в определенной степени соединений. Сингулярные точки являются геометрической характеристикой законов постоянства состава и кратных отношений.

При образовании диссоциированного соединения сингулярная точка отсутствует, и на кривой плавкости появляется максимум,



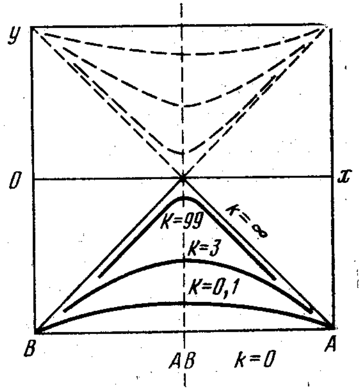


Рис. 1. Вид кривых ликвидуса и солидуса в зависимости от прочности соединения при плавлении

Рис. 2. Изотермическая диаграмма выхода соединения *AB* в системе *B — A* в зависимости от значения константы равновесия *K*

Пунктирные линии — изотермы растворимости третьего индифферентного компонента в двойной системе *B — A*

который наблюдается и на других кривых свойств. Н. С. Курнаков и С. Ф. Жемчужный установили фундаментальное положение, согласно которому при конгруэнтном плавлении радиус кривизны линии плавкости и отклонение максимума кривой плавкости от стехиометрического состава возрастают пропорционально степени диссоциации соединения на составляющие его компоненты [2]. По виду максимума на кривой плавкости можно судить о прочности образующегося соединения. На рис. 1 приведен вид кривых ликвидуса и солидуса в зависимости от прочности соединения при плавлении. Химическому соединению, не диссоциирующему в жидком и твердом агрегатных состояниях, отвечает сингулярная точка (рациональный максимум), образованная пересечением ветвей ликвидуса L и солидуса S. Если соединение не растворяет своих компонентов, то область существования твердых растворов стягивается в ординату. Химическому соединению, диссоциированному в жидкой фазе и не диссоциированному в твердой, соответствует рациональный максимум, образованный пересечением ветвей солидуса в сингулярной точке M, совпадающей с максимумом на кривой ликвидуса. При отсутствии растворимости компонентов область существования твердых растворов стягивается в ординату, отвечающую химическому соединению, диссоциированному в жидкой фазе. В случае диссоциации химического соединения в твердой и жидкой фазах сингулярная точка отсутствует, а кривые ликвидуса и солидуса касаются в точке максимума (иррациональный максимум). В отличие от соединений, которым отвечает сингулярная точка

(дальтониды), Н. С. Курнаков предложил называть их бертоллидами.

В связи с большим интересом химиков к нестехиометрическим соединениям в последние годы учение Н. С. Курнакова о бертоллидах приобретает актуальность. Примером фаз бертоллидного типа являются тугоплавкие карбиды переходных металлов.

Рассмотрим основные типы диаграмм состояния, часто встречающиеся на практике. Наблюдается большое многообразие двойных, тройных и многокомпонентных конденсированных систем, характеризующихся наличием в определенных температурно-концентрационных областях жидких и твердых растворов, химических соединений дальтонидного или бертоллидного типов, возникающих в результате протекания тех или иных физико-химических процессов. Существуют различные принципы классификации диаграмм состояния. Пожалуй, наибольший интерес представляет классификация, в основу которой положено увеличение степени химического взаимодействия [88]. В начале такого ряда находятся диаграммы, компоненты которых инертны друг к другу, затем диаграммы с твердыми растворами и, наконец, с химическими соединениями.

Наряду с топологией важное значение имеет и метрика химической диаграммы, которая, как уже отмечалось выше, ставит своей задачей установление общих для всех диаграмм данного типа количественных зависимостей между геометрическими элементами диаграммы и измеряемыми свойствами.

Исходя из закона действующих масс было выведено уравнение изотермы реакции, связывающее состав исходной смеси x, выход соединения y и константу равновесия — K [5]. Полученное уравнение позволило рассчитать выход соединения в зависимости от состава при различных значениях константы диссоциации (рис. 2). Из уравнения изотермы реакции $f(x, y) = 0$ и уравнения, связывающего выход соединения y с данным свойством $\eta\Psi(y,\eta) = 0$, можно получить уравнение изотермической диаграммы состав—свойство $\varphi(x\eta) = 0$. В качестве такого свойства была рассмотрена изотермическая растворимость третьего индифферентного вещества в бинарном растворителе, компоненты которого образуют химическое соединение [5].

Анализ поверхности выделения двойного соединения в тройной системе позволил получить уравнение кривой плавкости этого соединения, диссоциированного в жидкой фазе. Тем самым впервые аналитически была выражена в явной форме связь между радиусом кривизны плавкости и степенью диссоциации химического соединения [5]. Аналитическая связь между этими величинами дает возможность расчета степени диссоциации соединения на основе исследования соответствующей диаграммы состояния. Однако уравнение Н. И. Степанова справедливо лишь для случая малой степени диссоциации, так как требует знания двух гипотетических величин: теплоты и температуры плавления соединения при отсутствии диссоциации [5].

Уравнение кривой плавкости диссоциирующего соединения было получено также Н. В. Мишиным.* Однако оно оказалось неприменимым для практического расчета, так как функция температуры и некоторого параметра K была представлена в неявной форме.

Дальнейшим шагом вперед в этом направлении была работа [4], в которой удалось связать радиусы кривизны линий ликвидуса и солидуса с соответствующими константами диссоциации и величиной сдвига максимума.

Задачи метрики химической диаграммы решаются и термодинамическими методами, которые позволяют исследовать возможные типы диаграмм состояния и их эволюцию под влиянием различных факторов, а также давать достаточно удовлетворительное описание диаграмм состояния конкретных систем.

Геометрические способы представления диаграмм состояния становятся неудобными при рассмотрении многокомпонентных систем. Уже при рассмотрении трехкомпонентной системы возникают определенные трудности из-за необходимости изображения системы в целом в перспективном виде, что вносит существенные погрешности, особенно в случае большого количества пересекающихся поверхностей сложной формы. Приходится прибегать к изотермическим и политермическим разрезам, что дает возможность получать точные данные только для дискретных температур и составов. Еще большие трудности возникают при переходе к четверным и более сложным системам.

В перспективном виде четверную систему можно представить только изотермическим тетраэдром или набором тетраэдров для дискретных температур. Попытки применить идеи многомерной геометрии не облегчили исследование и использование многокомпонентных диаграмм состояния. Одним из выходов явилось аналитическое описание диаграмм состояния [9]. Каждой фазе или комплексу фаз соответствует определенный геометрический образ или уравнение (принцип соответствия). Причем уравнения, отвечающие определенным фазам, должны быть непрерывными в соответствии с принципом непрерывности. Представление сложных поверхностей диаграмм состояния в алгебраической форме исключает необходимость их пространственного изображения. Уравнения граничных поверхностей могут быть как эмпирическими и представленными в виде степенного ряда (полинома), так и полученными путем термодинамического анализа находящихся в равновесии фаз.

Построение диаграмм состояния в алгебраической форме сочетается с экспериментальными методами исследования фазовых равновесий. При алгебраическом изображении диаграмм состояния достаточно экспериментально определить только границы однофазных областей с двухфазными, а границы трехфазных

областей с двухфазными для трехкомпонентных систем могут быть рассчитаны [9]. Возможности алгебраического способа изображения диаграмм состояния значительно расширяются с применением ЭВМ. Уравнения поверхностей раздела фаз обычно записываются в виде полиномов различной степени в зависимости от сложности их формы.

Экспериментально определяются температуры, соответствующие равновесному существованию фаз определенного состава. На основе экспериментальных данных (подстановкой температуры и независимых переменных концентраций компонентов) рассчитываются коэффициенты полинома и таким образом определяется уравнение, описывающее поверхность раздела. Применение ЭВМ позволяет обработать большое количество экспериментальных данных и определить коэффициент для различных поверхностей многокомпонентной системы. Были показаны возможности алгебраического способа изображения диаграммы состояния на примере диаграммы плавкости тройной системы алюминий—магний—цинк [9]. Составляя системы уравнений отдельных поверхностей раздела, можно определить линии их пересечения, отражающие моновариантные равновесия.

3. СТРОЕНИЕ И КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ ОБРАЗОВАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ

Металлы обычно имеют кристаллические структуры, чаще всего гексагональную плотноупакованную (гпу); кубическую гранецентрированную (гцк) или кубическую объемно-центрированную (оцк) (рис. 3). Некоторым металлам свойственны ромбоэдрическая, ромбическая и тетрагональная структуры. «Истинные» металлы: медь, серебро, золото и другие — кристаллизуются в гцк решетку. Тугоплавкие металлы VA (ванадий, ниобий, тантал) и VIA (хром, молибден, вольфрам) групп имеют оцк решетку, а рений, рутений, осмий — гпу. Металлы IIIA (редкоземельные) и IVA (титан, цирконий, гафний) групп, а также трансурановые элементы — полиморфны, низкотемпературная их модификация имеет гпу решетку, а высокотемпературная — оцк [31]. Условная граница раздела структурных особенностей может быть проведена между подгруппами IVA и IVB. Слева от этой границы вследствие ненаправленности металлической связи элементы имеют простые структуры плотнейших шаровых и близких к ним упаковок, справа вследствие направленности и ограниченности числа ковалентных связей кристаллические структуры значительно разнообразнее и сложнее [10].

Химические соединения имеют большей частью сложные кристаллические структуры. Некоторые из них представляют собой комбинации или составные части основных кубических структур.

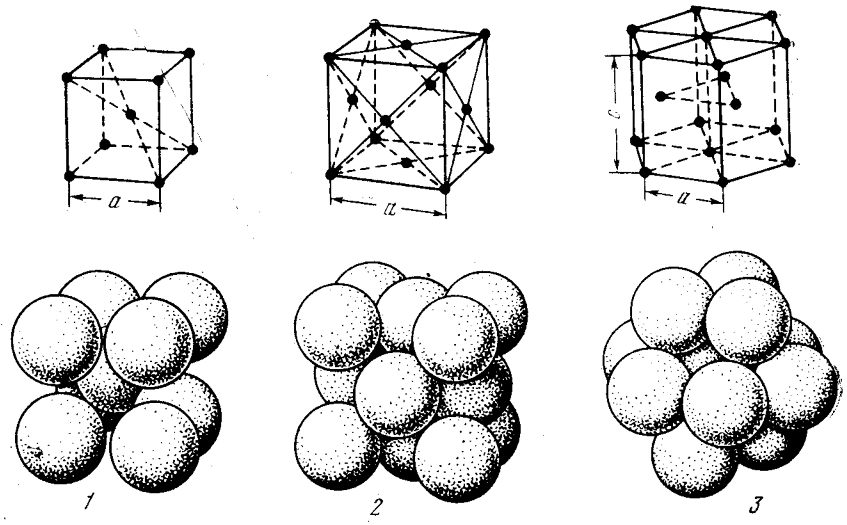


Рис. 3. Кристаллические структуры металлов

1 — кубическая объемно-центрированная (оцк); *2* — кубическая гранецентрированная (гцк); *3* — гексагональная плотноупакованная (гпу)

Результаты многочисленных экспериментальных исследований взаимодействия различных элементов периодической системы, а также некоторые теоретические соображения позволили установить ряд полуэмпирических признаков, определяющих склонность компонентов к образованию жидких и твердых растворов и химических соединений [11—23].

Несмотря на, казалось бы, сугубо экспериментальный подход, физико-химический анализ позволил получить данные фундаментального значения о химической природе твердых растворов [24]. С появлением рентгеноструктурного анализа многие исследователи придавали решающее значение лишь взаимному геометрическому расположению атомов в твердых растворах. Между тем систематическое исследование тепловых эффектов образования твердых растворов, их физических свойств с изменением состава указывает на химическую природу акта растворения одного металла в другом, на наличие молекулярных образований в «статистических» твердых растворах. Физико-химический анализ твердых растворов двойных, тройных и более сложных металлических систем подтверждает взгляд Д. И. Менделеева на растворы как на сложные системы, состоящие из совокупности соединений растворителя с растворенным веществом, причем соединения находятся в различной степени диссоциации [12, 24, 25]. При определенных условиях в твердых растворах могут протекать кристаллохимические реакции, связанные с упорядочением (образованием соединений Курнакова, например, Cu_3Au,

CuAu). При этом, как подчеркивает Н. С. Курнаков, твердый раствор по отношению к этим соединениям играет ту же роль, что и жидкие растворы при получении большинства кристаллических веществ. В результате обширных исследований представителями школы Н. С. Курнакова разработана классификация металлических твердых растворов и критерии их образования.

Различают твердые растворы замещения, внедрения и вычитания; последние образуются на базе химических соединений, например карбидов переходных металлов. Твердые растворы внедрения образуются при растворении в металлах металлоидов (C, N, H, O, B) и имеют очень ограниченный концентрационный интервал существования.

По современным воззрениям взаимная растворимость элементов друг в друге определяется тремя факторами: кристаллохимическим (подобие кристаллических решеток растворителя и растворяемого элемента), размерным (разница в атомных радиусах компонентов,) химическим (величина электроотрицательности, отображающая положение элементов в периодической системе, точнее — энергию связи между двумя элементами). Для образования непрерывной растворимости или широкой области твердых растворов замещения между металлами необходимы сходное строение внешних электронных оболочек атомов взаимодействующих компонентов, изоморфность их кристаллических решеток, небольшая разница в атомных диаметрах (не больше 8—15%).

При большом различии в этих признаках металлы плохо взаимно растворяются в жидком и твердом состояниях и обнаруживают большую склонность к образованию между собой химических соединений с наличием различных видов смешанной связи между атомами, от металлической до чисто ионной [26]. Как было показано С. Т. Конобеевским, граница твердого раствора отвечает минимуму термодинамического потенциала и критической электронной концентрации. При растворении в металле элементов с различной валентностью будет происходить изменение в заполнении энергетической зоны. В результате предельная растворимость будет заметно изменяться [13, 27].

При растворении легирующего компонента возникает упругая деформация кристаллической решетки твердого раствора. Искажения кристаллической решетки, возникающие вокруг растворенного атома, тем больше, чем больше разница в атомных диаметрах растворителя и легирующего компонента. Предел растворимости отвечает такому составу, при котором сила упругой деформации кристаллической решетки больше не возрастает и выпадает вторая фаза, что приводит к уменьшению напряжений. Уравнение Лоусона определяет зависимость энергии деформации при легировании твердого раствора от модулей сдвига и молярных объемов чистых компонентов [28].

Эмпирическое правило, связывающее предел растворимости

в твердом состоянии с размерным фактором, было впервые сформулировано Юм-Розери. При этом критерием для определения размеров атомов служит наименьшее расстояние между атомами кристаллической решетки. Этот метод определения геометрических размеров атома является весьма произвольным, поскольку на размерах растворенного атома отражаются сложные взаимодействия атомов в твердом растворе [29].

В работах по теории сплавов большое внимание уделяется также фактору электроотрицательности, которой характеризует сродство к электрону и является функцией электронного строения атома [21].

$$x = 0{,}31\,[(n+1)/r] + 0{,}50,$$

где n — количество валентных электронов, r — атомный радиус.

Электроотрицательность x связана с работой выхода электронов φ линейным уравнением $x = 0{,}44\varphi - 0{,}15$ [30]. Чем больше отличаются электроотрицательности двух элементов, тем больше вероятность образования устойчивого ионного соединения.

Склонность к образованию соединений является электрохимическим фактором, ограничивающим интервал образования твердых растворов [20]. Взаимная растворимость обычно бывает всегда мала, если разница в величине электроотрицательности элементов превышает $\pm 0{,}4$ единицы.

Область существования твердых растворов ограничивает также валентный фактор. По Юм-Розери и Рейнору [17], энергия связи должна убывать, если число валентных электронов растворяемого элемента меньше числа валентных электронов у растворителя [17]. Поэтому растворимость легирующего элемента в металле-растворителе тем больше, чем больше его валентность.

На графиках Даркена—Гурри, выражающих зависимость величины максимальной растворимости в твердом состоянии различных легирующих элементов от атомных диаметров растворителя и растворяемой добавки и величины электроотрицательности этих элементов [21], по оси абсцисс откладываются атомные радиусы элементов, а по оси ординат— электроотрицательность. Для определения пределов растворимости строятся вспомогательные эллипсы: внутренний (с большой осью размером $\pm 0{,}2$ единиц электроотрицательности и малой $\pm 8\%$ разницы в атомных радиусах) и внешний ($\pm 0{,}4$ электроотрицательности, $\pm 15\%$ разницы в атомных радиусах). Графики строятся для определенных металлов-растворителей и могут быть названы графиками растворимости. В пределах малого эллипса находятся металлы, образующие неограниченные твердые растворы с данным металлом-растворителем. Между малым и большим эллипсами располагаются металлы с ограниченной растворимостью в металле-растворителе. За пределами большого эллипса размерный и валентный факторы неблагоприятны для образования твердых растворов. Такие графики были построены для иттрия [31], ниобия

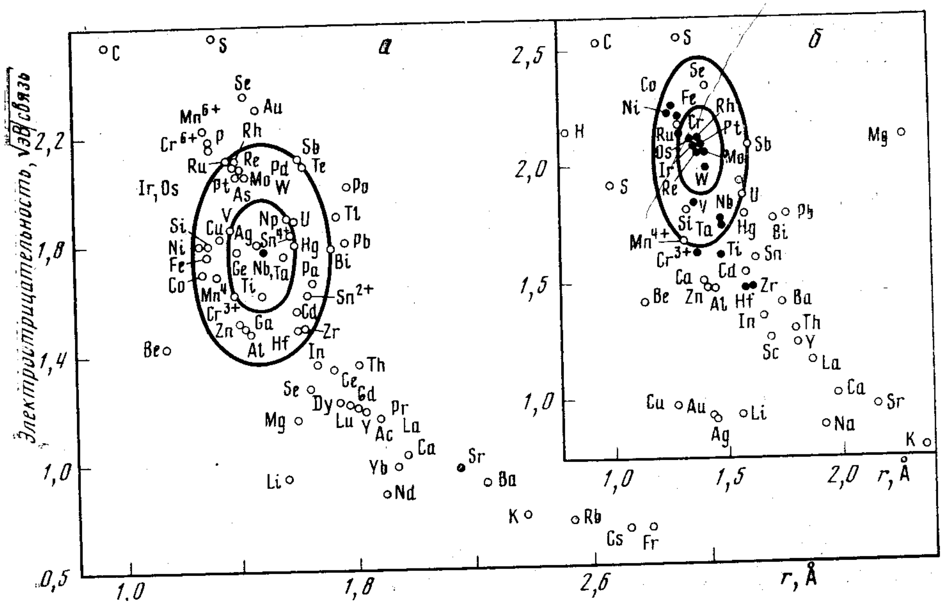


Рис. 4. Графики растворимости для ниобия (*а*) и рения (*б*)

r — атомный радиус

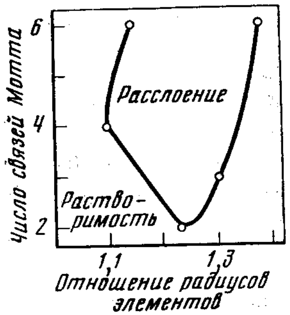


Рис. 5. Статистическая кривая расслоения жидких фаз

(рис. 4, *а*) [32], рения (рис. 4, *б*) [33] и других металлов. Из этих графиков видно, например, что ниобий должен образовывать непрерывные ряды твердых растворов с металлами VA и VIA групп. Редкоземельные металлы, далеко отстоящие от большинства тугоплавких металлов, мало растворимы в последних в твердом и жидком состояниях. В случае полиморфных металлов графики растворимости необходимо строить для определенной модификации с соответствующим пересчетом атомного радиуса. Растворимость одного и того же металла в различных модификациях полиморфного металла может быть совершенно различной. По-видимому, имеются некоторые закономерности, связанные с положением элемента в периодической системе и его способностью стабилизировать ту или иную модификацию полиморфного металла.

Надо отметить, что при взаимодействии различных элементов имеется ряд исключений из описанных выше полуэмпирических правил растворимости. Среди наиболее тугоплавких металлов такими исключениями являются системы вольфрам—хром, ванадий—тантал и другие, в которых наблюдается образование промежуточных фаз, несмотря на изоморфность кристаллических решеток компонентов и благоприятные для образования непрерывных твердых растворов размерный фактор и фактор электроотрицательности.

Диаграммы Даркена—Гурри в координатах атомный радиус—электроотрицательность построены также для некоторых метастабильных твердых растворов замещения, полученных методом имплантации ионов (сплавы никеля, ванадия, бериллия) [553]. Предложено правило образования метастабильных растворов замещения: имплантируемые атомы должны иметь атомные радиусы в пределах от —15 до +40% радиуса атомов растворителя и электроотрицательность в пределах $\pm 0{,}7$ от электроотрицательности растворителя [553].

При определении взаимодействия элементов, кроме перечисленных выше критериев, очень важным является критерий Гильдебранда и Мотта для растворимости в жидком состоянии [34]:

$$\frac{1}{2}(V_1 + V_2)(\delta_1 - \delta_2)^2 < 2RT,$$

где V —атомный объем элемента, δ — параметр растворимости, определяемый равенством $\delta = (\Delta E/V)^{1/2}$, ΔE — теплота сублимации.

Мотт на основе анализа 529 двойных систем показал, что критерий Гильдебранда и Скотта справедлив для 59% случаев [18]. Мотт ввел в неравенство Гильдебранда различие в электроотрицательности, предположив, что если имеется тенденция к образованию соединений, то отсутствие растворимости в этом случае менее вероятно

$$K = \frac{\frac{1}{2}(V_1 + V_2)(\delta_1 - \delta_2)^2 - 2RT}{23060\,(en_1 - en_2)^2},$$

где K — число связей, которое определяет харктер взаимодействия компонентов: при $K < 2$ металлы растворяются в жидком состоянии во всех пропорциях, при $K > 6$ предполагается область расслоения, при $2 < K < 6$ взаимодействие зависит от размерного фактора. Для последнего случая построена статистическая кривая (рис. 5). При анализе тех же 529 систем критерий Мотта оказывается справедлив для 80% случаев. Для всех возможных двойных систем составлена таблица критериев Гильдебранда и Мотта, электроотрицательности и других величин, необходимых для предсказания взаимодействия двух элементов [35].

Для определения склонности металлов к образованию промежуточных металлических фаз Кубашевским был введен параметр отношения теплот сублимации компонентов L_A/L_B, так как теплота сублимации является количественной характеристикой энергии связи чистого металла. Кубашевским была предложена формула для ожидаемого соединения

$$-\Delta H_f = \frac{N_A L_A [C^*(A)_{сп} C^*(A)_{мет}]}{C^*(A)_{мет}} + \frac{N_B L_B [C^*(B)_{сп} - C^*(B)_{мет}]}{C^*(B)_{мет}},$$

где N—молярные доли, L—теплота сублимации, C^*—среднее координационное число, сп—сплав, мет—металл.

Для ряда химических соединений из этого уравнения были рассчитаны значения теплот сублимации и построены кривые, при которых $\Delta H_f = 0$ при различных сочетаниях L_A/L_B и R_A/R_B. По этим кривым, исходя из значений теплот сублимации и атомных радиусов, можно в ряде случае заранее установить возможность образования соединения между двумя металлами.

Металлические соединения и фазы на их основе образуются во многих металлических системах. Они имеют индивидуальные кристаллические структуры (как правило, сложные) и по своим химическим и физическим свойствам резко отличаются как от чистых металлов, так и от твердых растворов. Металлические соединения характеризуются наличием смешанной (металлической, ковалентной и ионной) связи. Однако от соединений ионного и ковалентного типов химические соединения металлов отличаются преобладанием металлической связи между разноименными атомами и металлическими свойствами (металлический блеск, электропроводность, положительный температурный коэффициент электросопротивления, теплопроводность и, в известных условиях, способность к пластической деформации).

Химические соединения образуются преимущественно между теми компонентами, которые наиболее сильно отличаются друг от друга своим электронным строением, химическими и физическими свойствами, т. е. далеко расположены друг от друга в периодической системе, имеют значительно различающийся атомный объем и различное кристаллическое строение. В настоящее время известно свыше 10 000 двух-, трехкомпонентных и более сложных металлических соединений. Их число будет возрастать по мере исследования физико-химических систем в широком диапазоне температур и давлений. При кристаллизации расплава металлические соединения или затвердевают конгруэнтно, или образуются в результате соответствующих реакций между твердой и жидкой фазами, или в твердом состоянии.

Химическое соединение определенного состава (дальтонид) обладает своим типом пространственной решетки, упорядоченным расположением атомов, простым стехиометрическим составом и сингулярными точками на диаграммах состав—свойство. Металлические соединения переменного состава (бертоллиды) обладают частично упорядоченным расположением атомов; степень упорядоченности их меняется с составом и температурой. Они имеют собственное кристаллическое строение, но лишены сингулярных точек на диаграммах состав — свойство. Металлическая связь в них выражена более определенно, чем в дальтонидах. Бертоллиды по своей природе занимают промежуточное положение между твердыми растворами и химическими соединениями — дальтонидами. Они, как и дальтониды, имеют кристаллическую решетку, отличную от составляющих компонентов; но в то же время, как и твердые растворы, характеризуются плавным изменением свойств в пределах однородности фазы. Н. В. Агеев, развивая представления Н. С. Курнакова о бертоллидах, предложил рассматривать их как твердые растворы на основе «мнимых» химических соединений, находящихся за пределами однородности фазы, не существующих реально при данных условиях равновесия. Бертоллиды диссоциированы в жидком и твердом состоянии [36]. Степень диссоциации их изменяется в зависимости от состава и температуры. Максимальная степень упорядоченности лежит за пределами границы фазы. Бесспорно, большой научный и практический интерес представляло бы получение «мнимых» соединений в виде метастабильных фаз. Не исключено, что они обладают комплексом интересных физических свойств. Видимо, с помощью современных технических средств эту задачу можно будет решить. В ряде систем может быть осуществлен непрерывный переход от дальтонидов к бертоллидам в твердом состоянии. При сопоставлении аналогичных в кристаллохимическом отношении фаз теплоты образования дальтонидов больше, чем бертоллидов [36]. Металлические соединения имеют сложное и характерное кристаллическое строение: β-фазы обладают структурой типа хлористого цезия, γ-фазы имеют сложную кубическую структуру с 52 атомами в элементарной ячейке. Металлические соединения при сплавлении ведут себя как самостоятельные компоненты и могут образовывать между собой смеси, ограниченные или даже непрерывные твердые растворы, в которых образующие их металлы изоморфно замещают друг друга в решетке соединения. Многие металлические соединения полностью или частично диссоциируют при нагревании, устойчивость соединений находится в прямой связи с величиной свободной энергии, теплотой образования и температурой плавления [1, 2, 12, 19].

Исходя из особенностей химической связи и кристаллического строения, различают следующие группы металлических соединений [90]: соединения Курнакова, соединения с валентным отношением атомов, электронные соединения, фазы Лавеса, никель-арсенидные фазы и соединения металлов с неметаллами (гидриды, бориды, карбиды, нитриды, силициды, окислы металлов) [1, 2, 26].

Соединения Курнакова обнаружены во многих системах с наличием больших областей растворимости в твердом состоянии. Теперь есть много оснований полагать, что во всех системах с

непрерывной растворимостью компонентов, как правило, при определенных условиях должны образовываться соединения Курнакова. Температура упорядочения соединений, как правило, составляет 0,55—0,63 $T_{пл}$.

К соединениям Курнакова следует также отнести σ-фазы — металлические соединения металлов VA и VIA групп с металлами VIIA или VIII группы. Эти фазы имеют твердость порядка 1200 кгс/мм² и высокое электросопротивление. σ-фазы характеризуются тетрагональной структурой с 30 атомами в элементарной ячейке. Атомы располагаются послойно, и структура имеет большое сходство с гексагональной плотноупакованной. На процессы образования и стабилизации σ-фаз оказывают влияние как размерный, так и электронный факторы.

Металлические *соединения валентного типа* образуются между сильно электроположительными и электроотрицательными элементами, далеко отстоящими друг от друга в периодической системе. Эти соединения характеризуются высокими значениями теплот образования, температур затвердевания, низкой электропроводностью и значительной хрупкостью при обычных температурах.

Электронные соединения, по Юм-Розери, характеризуются постоянным соотношением числа внешних электронов к числу атомов в элементарной ячейке: 3/2, 21/13 и 7/4. Правилу валентности они не подчиняются. Электронные соединения образуются при взаимодействии элементов IB подгрупп или некоторых переходных элементов с элементами II—V групп (подгруппы A). На диаграммах состояния электронным соединениям отвечают области гомогенности различной протяженности. Известны четыре типа кристаллической структуры для электронных соединений: объемно-центрированная кубическая решетка типа β-латуни, сложная кубическая решетка типа β-марганца, сложная кубическая решетка типа γ-латуни и гексагональная решетка типа соединения $CuZn_3$. Строение электронных соединений объяснено с квантовомеханических позиций [18, 27, 13].

Под *фазами Лавеса* принято понимать металлические соединения, имеющие большей частью состав AB_2 и кристаллизующиеся в одной из характерных плотноупакованных кубических или гексагональных структур типа $MgCu_2$, $MgNi_2$ и $MgZn_2$. Для фаз Лавеса типично соотношение атомных радиусов компонентов в пределах 1,15—1,68 и преобладание металлической связи. Особенностью некоторых фаз типа AB_2 является наличие у них полиморфных превращений, это, например, относится к соединениям рения с редкоземельными металлами [37, 38].

К *никель-арсенидным фазам* относятся металлические соединения, кристаллизующиеся в гексагональной решетке типа NiAs с координационным числом восемь. Они открыты Н. В. Агеевым и Е. С. Макаровым. Система подобных фаз может представлять собой гомологический ряд соединений с переменным числом атомов

в элементарной ячейке и с набором различных типов химической связи — от ионной до металлической [39].

Существует большое число соединений металлов с неметаллами (кислородом, водородом, углеродом, азотом, бором, кремнием), которые также должны быть отнесены к металлическим соединениям, так как в их строении преобладает металлическая связь и они проявляют типичные металлические свойства. Такие соединения принято делить на две группы: если различия атомных радиусов металлоида (A) и металла (B) сравнительно невелики ($r_A/r_B > 0{,}59$), то образуются фазы с особыми, часто сложными типами упорядоченных кристаллических решеток, представляющие собой обычные металлические соединения; если же $r_A/r_B \leqslant 0{,}59$, то, как показал Хэгг, большие атомы металла формируют собственную кубическую или гексагональную решетки, а меньшие атомы неметалла располагаются в промежутках между атомами металла, при этом возникают так называемые фазы внедрения, которые очень распространены среди металлических соединений, содержащих неметаллы. Фазы внедрения отличаются упорядоченным расположением атомов, простыми стехиометрическими соотношениями компонентов, а также внешними отличительными признаками металлических тел [40].

Для всех соединений металлов с неметаллами характерна смешанная межатомная связь.

Разнообразие типов межатомной связи и кристаллических структур создает у металлических соединений наличие особых физико-химических, электрических, эмиссионных, магнитных, оптических, механических и других свойств. Так, например, электрические свойства могут измениться от сверхпроводимости в жидком гелии до полупроводниковых свойств при обычных температурах. Дисилицид молибдена в отличие от молибдена устойчив на воздухе до 1700° С. Гексабориды редкоземельных металлов отличаются высокими термоэмиссионными свойствами, соединения парамагнитных марганца и рения обладают ферромагнитными свойствами и т. д. [24]

Таким образом, на основе анализа установленных кристаллохимических факторов можно сделать предварительное заключение о существовании предполагаемых фаз в равновесной системе и их природе.

4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ

Построение диаграммы состояния не является результатом только чистого эмпиризма; оно подчиняется законам термодинамики. Число степеней свободы системы, определяемое правилом Гиббса, равно числу измерений геометрических элементов диаграммы [4]. Общий вид диаграммы может быть получен из рассмотрения термодинамических функций, характеризующих равновесие системы:

внутренней и свободной энергии, термодинамического потенциала. Зависимость этих функций от параметров, определяющих состояние системы, может быть выражена при помощи геометрических образов.

Термодинамическое описание фазовых равновесий делает возможным теоретический расчет диаграмм состояния. Имея рассчитанную в определенном приближении диаграмму состояния, можно свести к минимуму объем работы по ее экспериментальному построению. Термодинамический анализ позволяет решить и обратную задачу: на основе экспериментально исследованной диаграммы состояния определить термодинамические свойства системы. Диаграмма состояния позволяет оценить такие свойства сплавов, как теплоты плавления и растворения, энергию растворения, энергию смешения и т. д.

Развитие методов расчета диаграмм состояния началось с опубликованных в конце XIX — начале XX в. работ Вант-Гоффа, И. Шредера, Ван-Лаара и других ученых. Важное значение для развития термодинамических методов расчета фазовых равновесий имеет теория регулярных растворов, разработанная Гильдебрандом.

Применение термодинамического анализа к исследованию диаграмм состояния подробно рассмотрено в работах [41—46]. Поэтому в рамках настоящей монографии приводятся лишь некоторые известные подходы к термодинамическому расчету диаграмм состояния. Основная задача при расчете диаграммы состояния сводится к определению термодинамического потенциала или свободной энергии в зависимости от температуры, давления и концентрации компонентов во всех фазах, которые могут возникнуть в данной системе [2]. Для бинарных систем по методу Розебума строятся поверхности термодинамического потенциала каждой фазы как функции температуры и концентрации. В изотермическом сечении получаются кривые зависимости термодинамического потенциала (свободной энергии) от концентрации. Форма и взаимное расположение кривых определяют концентрацию находящихся в равновесии фаз.

Термодинамический потенциал может быть определен экспериментально путем измерения теплоемкости, энтальпии, термоэлектродвижущей силы, парциального давления паров компонентов системы и т. д. Оценка точности экспериментальных методов определения термодинамических свойств дается в работе О. Кубашевского [47]. Имеются попытки теоретического определения термодинамического потенциала с помощью методов статистической физики [48]. Важное значение при расчете фазовых равновесий имеет представление о химическом потенциале, который является парциальным термодинамическим потенциалом и выражается через активность компонента в растворе:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT\ln a_i,$$

где μ_i^0 — химический потенциал i-го компонента в стандартном состоянии, a_i — активность i-го компонента в растворе. $a_i = x_i\gamma_i$, где x_i — концентрация, γ_i — коэффициент активности.

Зная активности компонентов в растворе и приравнивая их химические потенциалы, можно определить линии фазовых равновесий.

Как известно, термодинамический потенциал системы G выражается через ее энергию U, энтропию S и объем V соотношением $G = U - TS + PV$. Задача определения G сводится к определению U, S и V как функций T, C, P. Для двухкомпонентной системы можно U, S и P выразить через парциальные величины [43]:

$$U = (1 - x)\bar{U}_A + x\bar{U}_B + U_{изб},$$

$$S = (1 - x)\bar{S}_A + x\bar{S}_B + S_{конф} + S_{изб},$$

$$V = (1 - x)\bar{V}_A + x\bar{V}_B + V_{изб},$$

где $S_{конф}$ — конфигурационная энтропия или энтропия смешения $U_{изб}$, $S_{изб}$, $V_{изб}$ — избыточные термодинамические величины, характеризующие степень отклонения от идеального раствора.

Для термодинамического расчета диаграмм состояния используются следующие наиболее распространенные модели растворов, основанные на допущении независимости энергии системы от характера распределения атомов.

1. Идеальные растворы:

$$U_{изб} = 0; \; S_{изб} = 0; \; V_{изб} = 0;$$

$$S_{конф}^{ид} = -R[(1 - x)\ln(1 - x) + x\ln x];$$

$$G_{см} = RT\,[(1 - x)\ln(1 - x) + x\ln x].$$

2. Неидеальные разбавленные растворы: $V_{изб}$ и $U_{изб}$ — постоянны и не зависят от состава $S_{изб} = 0$; $S_{конф} = S_{конф}^{ид}$.

3. Регулярные растворы: $U_{изб} = (1 - x)x\omega$, где ω — энергия смешения или взаимообмена (параметр взаимодействия).

Избыточная энергия в этой модели отлична от нуля, но не является величиной постоянной, а изменяется с концентрацией. Так как ω не зависит от состава, $U_{изб}$ в первом приближении является параболической функцией.

4. Атермические растворы:

$$U_{изб} = 0; \; V_{изб} = 0; \; S_{изб} \neq 0. \text{ Так как } U_{изб} = 0,$$

активности компонентов не зависят от температуры. $S_{изб} \neq 0$ за счет изменения колебательной энтропии, связанной с отклонением теплоемкости раствора от закона аддитивности Коппа-Неймана.

Существуют и другие модели растворов, отличающиеся разным видом зависимости $U_{изб}$ от концентрации при $S_{изб} = 0$; модели, учитывающие температурную зависимость энтальпии и энтропии, вклад фазовых переходов второго рода в величину свободной энергии и т. д.

Предложен ряд моделей, в которых энергия раствора зависит от расположения атомов в кристаллической решетке. Эти модели развиты для исследования процессов атомного упорядочения. При наличии в бинарной системе дальнего порядка свободная энергия в модели Брегга и Вильямса выражается соотношением [42, 49]:

$$F = (1 - x)\ U_A + xU_B + (1 - x)\ x\omega + U\eta^2 - TS(x,\ \eta),$$

где $S(x;\ \eta)$ определяется типом решетки и стихиометрией, U — энергия упорядочения, η — параметр дальнего порядка.

Имеются модели, относящиеся к твердым растворам внедрения [50, 51]. Основная трудность при описании твердых растворов внедрения заключается в вычислении энтропии раствора, так как в этом случае внедренные атомы не обмениваются местами с атомами основного компонента. Разработаны модели, позволяющие оценивать упругую энергию и предсказывать возможные типы фаз внедрения [51, 52].

Важное значение в теории растворов, в частности в теории регулярных растворов, имеет квазихимическая трактовка энергии смешения или взаимообмена [44, 52]. Согласно этому подходу в конденсированной фазе рассматривается взаимодействие только между соседними атомами без учета дальнодействующего взаимодействия; при этом учитывается только вклад энергии химической связи. Энергия раствора принимается равной сумме энергий взаимодействия ближайших пар атомов 1—1, 2—2, 1—2:

$$\omega = \frac{zN_0}{2}(2U_{12} - U_{11} - U_{22}),$$

где z — координационное число квазикристаллической решетки, N_0 — общее число атомов в 1 г·атом раствора. Несмотря на ряд серьезных допущений, квазихимический подход дает во многих случаях удовлетворительное совпадение с экспериментальными данными.

Рассмотрим применение некоторых моделей к анализу диаграмм состояния. Анализ диаграммы состояния эвтектического типа, характеризующейся непрерывной растворимостью в жидком состоянии в приближении идеальных растворов, позволяет вывести уравнение ликвидуса (уравнение Шредера):

$$-\ln x_{i,\ нас} = \frac{\lambda_i T_{пл}}{R}(1/T - 1/T_{пл}),$$

где $X_{i,\ нас}$ — концентрация насыщения i-компонента в жидкости, λ_i — теплота плавления i-компонента, $T_{пл}$ — температура плавления.

Теория идеальных растворов в применении к жидкому и твердому растворам дает возможность описать диаграмму состояния типа сигары с непрерывной растворимостью компонентов в твердом и жидком состояниях. На основе описания концентрационного изменения термодинамического потенциала жидкой и твердой фаз при температуре ниже $T_{пл}$ одного из компонентов и выше $T_{пл}$ другого выводятся уравнения, совместное решение которых позволяет рассчитать кривые ликвидуса и солидуса [44].

$$\ln\frac{y_B}{x_B} = \frac{\lambda^B_{пл}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^B_{пл}}\right), \qquad \ln\frac{y_A}{x_A} = \frac{\lambda^A_{пл}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^A_{пл}}\right),$$

где x_A, x_B, y_A, y_B — мольные доли компонентов A и B в жидкой и твердой фазах.

При отсутствии растворимости в твердом состоянии приведенные уравнения переходят в уравнение Шредера, совместное решение которых позволяет определить эвтектическую точку ($x_A + x_B = 1$; $T = T_{эвт}$).

В случае ограниченной взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии, приравнивая их химические потенциалы при равновесии фаз, имеем [44]:

$$\frac{x^{\alpha}_{B(нас)}}{x^{\beta}_{B(нас)}} = A\exp(-\Delta\overline{H}^{\alpha}_{\beta}/RT),$$

$$\frac{1 - x^{\beta}_{B(нас)}}{1 - x^{\alpha}_{B(нас)}} = B\exp(-\Delta\overline{H}^{\beta}_{\alpha}/RT),$$

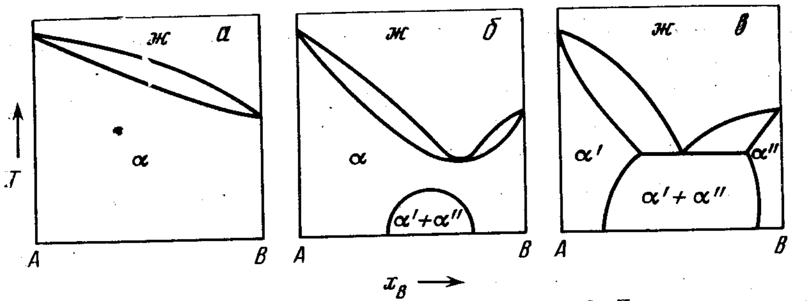
где ΔH — парциальная энтальпия растворения, α и β — разбавленные растворы, в которых растворенные вещества подчиняются закону Генри, а растворители — закону Рауля.

Таким образом, зная теплоту плавления или энтальпию растворения, можно рассчитать кривые ликвидуса и солидуса, предельную растворимость в твердом состоянии, и, наоборот, из диаграммы состояния можно определить соответствующие термодинамические свойства. Применение теории регулярных растворов позволило [53, 54] с единой точки зрения описать основные типы диаграмм состояния: непрерывный ряд твердых растворов, в том числе с точками минимум и максимум, эвтектический, перитектический, а также расслоение. В приближении теории регулярных растворов концентрационная зависимость свободной энергии фазы может быть выражена следующим уравнением:

$$F = (1 - x_B)\,x_B\omega + (1 - x_B)\,U_A + x_B U_B + RT\,[(1 - x_B)\ln x_A + x_B\ln x_B] - T\,[(1 - x_B)\,S_A + x_B S_B].$$

Учитывая условия равновесия фаз при T и V — const($dF = 0$), можно получить формулы, связывающие температуру с концентрациями равновесных фаз:

$$T = \frac{x_B^2\omega^L - y_B^2\omega^S + \lambda_A}{S^A_{пл} - R\ln[(1 - x_B)/(1 - y_B)]} = \frac{(1 - x_B)^2\,\omega^l - (1 - y_B)^2\,\omega^S + \lambda_B}{S^B_{пл} - R\ln(x_B/y_B)}$$



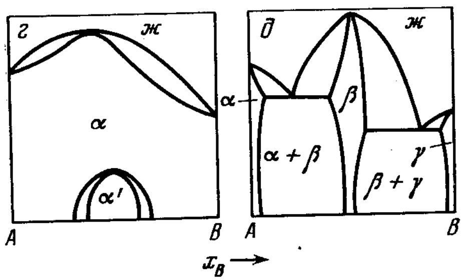


Рис. 6. Диаграммы состояния:

а — идеального твердого раствора;

б — $\omega^S_{см} > \omega^L_{см} > 0$;

в — то же, но $\omega^S_{см}$ более положительная величина;

г — $\omega^S_{см} < \omega^L_{см} < 0$;

д — то же, но $\omega^S_{см}$ более отрицательная

где x_B и y_B — концентрации компонента B в жидкой и твердой фазах; ω^S и ω^L — энергии смешения в твердой и жидкой фазах.

Анализ уравнений фазового равновесия, полученных в приближении регулярных растворов, позволил установить связь между типом диаграммы состояния и параметром, характеризующим межатомное взаимодействие,— энергией смешения ω. Если связь между одноименными и разноименными атомами одинакова ($\omega = 0$) и в чистых компонентах наблюдается фазовое превращение с тепловым эффектом, имеем диаграмму типа «сигары» с непрерывным рядом твердых и жидких растворов. Взаимное отталкивание соседних атомов разного сорта вызывает ослабление межатомной связи в твердом растворе, что может привести к появлению минимума температуры плавления и расслоению. Чем более положительна при этом энергия смешения ω, тем ниже минимум на кривой плавкости и выше критическая температура расслоения. В пределе может образоваться простая эвтектика (рис. 6) [44]. Уравнение кривой расслоения твердого раствора имеет вид

$$RT/\omega = \frac{1-2x}{\ln[(1-x)/x]}.$$

При этом критическая температура определяется из уравнения

$$T_к = 2x_к(1-x_к)\omega/R.$$

Кривая расслоения симметрична относительно концентрации $C = 0{,}5$, поэтому $\omega = 2RT_к$. Это уравнение может быть использовано для расчета энергии смешения.

Если в твердом растворе тенденция к объединению атомов выражена сильнее, чем в жидком ($\omega^L > \omega^S$), то получаем диаграмму состояния с максимумом, в противном случае с минимумом. Общая точка (max или min) определяется из уравнения

$$x = T^A_{пл} + \frac{\omega^L - \omega^S}{S^A_{пл}}x^2 = T^B_{пл} + \frac{\omega^L - \omega^S}{S^B_{пл}}(1-x)^2.$$

Отрицательная величина энергии взаимообмена твердого раствора ω^S ведет не только к появлению максимума на кривой плавкости, но и к упорядочению вследствие усиления взаимодействия между разноименными атомами. В конечном итоге может образоваться промежуточная фаза (рис. 6, *г*, *д*). В соответствии с III законом термодинамики ($S \to 0$ при $T \to 0$ K) при низких температурах должно иметь место расслоение или упорядочение твердого раствора. Однако на практике это часто не наблюдается, так как скорость процессов расслоения или упорядочения становится бесконечно малой. В результате получается метастабильный раствор, характеризующийся определенной энтропией разупорядоченности ($S_{конф}$).

Результаты Б. Я. Пинеса относительно связи межатомного взаимодействия с типом диаграммы состояния нашли дальнейшее развитие в работах Д. С. Каменецкой, которая для анализа поверхностей свободной энергии и различных случаев равновесия фаз использовала геометрический метод Розебума [43, 55].

В результате геометрического исследования термодинамических потенциалов, находящихся в равновесии фаз, были установлены следующие критерии различных типов диаграмм состояния:

$\omega^L = \omega^S < 2RT$ — диаграмма состояния типа «сигары»;

$\omega^L < \omega^S < 2RT$ — диаграмма состояния с точкой равных концентраций с min;

$\omega^S < \omega^L < 2RT$ — диаграмма состояния с точкой равных концентраций с max;

$\omega^L < 2RT$; $\omega^S > 2RT$ — при небольшой разнице T_B и T_A диаграмма состояния эвтектического типа с ограниченной растворимостью в твердой фазе;

$\omega^L < 2RT$; $\omega^S > 2RT$; $T_B \gg T_A$ — диаграмма состояния перитектического типа с ограниченной растворимостью в твердом состоянии;

$\omega_L > 2RT$; $\omega^S < 2RT$ — диаграмма состояния с ограниченной растворимостью в жидкой фазе и неограниченной в твердой;

$\omega^L > 2RT$; $\omega^S > 2RT$ — диаграмма состояния с ограниченной растворимостью в обеих фазах.

Применение теории регулярных растворов для случая, когда $V_{изб} \neq 0$, позволило получить уравнения фазового равновесия в координатах $T—P—C$ [43, 55]:

$$RT = \frac{(\lambda_A + P\Delta V_A) + x_B^2(\omega^L + PV^L_{см}) + y_B^2(\omega^S + PV^S_{см})}{(\lambda_A + P\Delta V_A)/RT^A_{пл}(P) - \ln(1-x_B)/(1-y_B)};$$

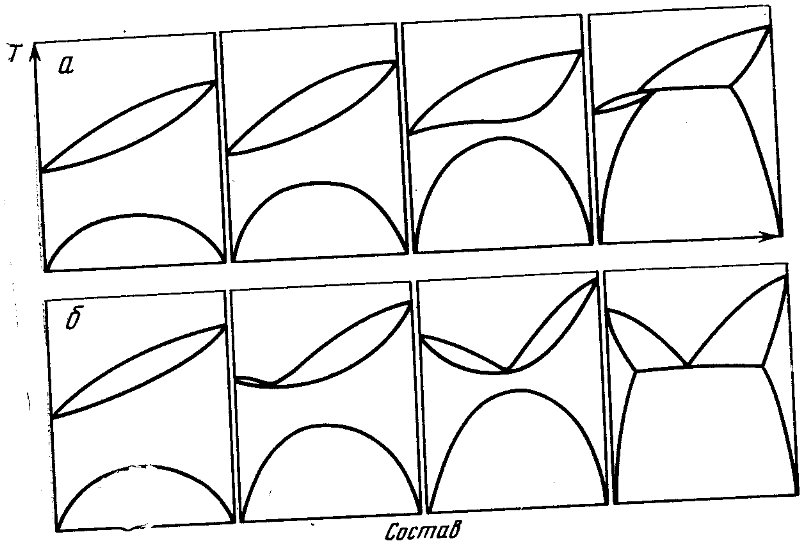


Рис. 7. Переход диаграммы состояния типа «сигары» в перитектическую (а) и эвтектическую (б)

$$RT = \frac{(\lambda_B + P\Delta V_B) + (1-x)^2(\omega^L + PV^L_{\text{см}}) - (1-y_B)^2(\omega^S + PV^S_{\text{см}})}{\dfrac{\lambda_B + P\Delta V_B}{RT^B_{\text{пл}}(P)} - \ln\dfrac{x_B}{y_B}},$$

где λ_i — теплота плавления i-го компонента при $P = 0$, $T^i_{\text{пл}}(P)$ — температура плавления при давлении P, ΔV_i — изменение объема при фазовых превращениях.

При $P = 0$ уравнения переходят в уравнение, полученное Б. Я. Пинесом, связывающее температуру с концентрациями равновесных фаз. На рис. 7 схематически показаны изобарические сечения Т—Р—С диаграмм.

Термодинамические методы расчета широко привлекаются для анализа процессов образования и термической диссоциации химических соединений. В приближении линейной зависимости энергии смешения от концентрации и температуры получено уравнение кривой ликвидуса конгруэнтно плавящегося соединения типа AB [46]:

$$T = \frac{\lambda_{AB} - \dfrac{\omega^L_0}{2}(1-2x_B)^2 - \omega^L\left(\dfrac{1}{4} + 5x^2 - 4x^3 - 2x\right)}{-\dfrac{\omega^L_{01}}{2}(1-2x)^2 + \omega^L_{11}\left(\dfrac{1}{4} + 5x^2 - 4x^3 - 2x\right) - R\ln 4x(1-x) + S^{AB}_{\text{пл}}}.$$

Как уже отмечалось, Н. С. Курнаковым было установлено фундаментальное положение, согласно которому радиус кривизны и положение максимума кривых плавкости непосредственно связаны со степенью диссоциации химического соединения на образующие его компоненты. А. Б. Млодзеевский, принимая, что форма кривых ликвидуса и солидуса определяется формой кривых термодинамического потенциала и, используя уравнение термодинамического потенциала Ван-Лаара, получил уравнения, связывающие радиусы кривизны ρ^L и ρ^S с константами диссоциации K^L и K^S и сдвигом максимума δ [4]:

$$\rho^L = \frac{1}{4}\frac{\lambda}{RT^2_{\text{пл}}}\frac{(K^L+4\delta^2)/(K^L+1)}{\sqrt{(K^L+4\delta^2)/(K^L+1)} - \sqrt{(K^L+4\delta^2)/(K^L+1)}} \times (1-4\delta^2),$$

$$\rho^S = \frac{1}{4}\frac{\lambda}{RT^2_{\text{пл}}}\frac{(K^S+4\delta^2)/(K^S+1)}{\sqrt{(K^L+4\delta^2)/(K^L+1)} - \sqrt{(K^L+4\delta^2)/(K^S+1)}},$$

где λ — теплота плавления соединения.

Для соединения, диссоциированного в жидкой фазе и недиссоциированного в твердой фазе, K^S и $\rho^S = 0$, а максимум соответствует стехиометрическому составу ($\delta = 0$). Радиус кривизны ликвидуса ρ^L связан со степенью диссоциации в жидкой фазе α^L следующим уравнением:

$$\rho^L = \frac{1}{4}\frac{\lambda}{RT^2_{\text{пл}}}\alpha^L.$$

При выводе приведенных выше уравнений допускалась параболическая форма кривых ликвидуса и солидуса вблизи максимума; не учитывалась также зависимость λ от степени диссоциации.

Эти уравнения были выведены термодинамическим путем без допущения о форме кривых вблизи максимума [56]. При $K_S = 0$ и $\delta = 0$ уравнение имеет вид

$$\rho^L = \frac{1}{8RT^2_{\max}}\alpha^L(\lambda_{AB} + \Delta Q^L\alpha^L),$$

где ΔQ^L — мольная теплота диссоциации соединения в жидкой фазе.

Оценка диссоциации соединений предложенными методами имеет определенные трудности. Для определения радиуса кривизны в точке максимума требуется детальный анализ фазовой диаграммы вблизи состава соединения. Данных о теплотах диссоциации соединений в жидкой фазе, необходимых для расчета, также немного.

Показана возможность определения радиуса кривизны, а следовательно, параметров диссоциации в приближении теории

регулярных растворов на основе данных об энергиях смешения компонентов в твердой и жидкой фазах [46]:

$$\alpha^L = 2RT_{\text{пл}}^{AB}/(2RT_{\text{пл}}^{AB} - \omega^L).$$

Величина энергии смешения компонентов в жидкой фазе, необходимая для оценки степени диссоциации соединения, определяется из уравнения [46]:

$$-RT\ln 4x_B^L(1-x_B^L) - \frac{\omega^L}{2}(1-2x_B^L)^2 =$$

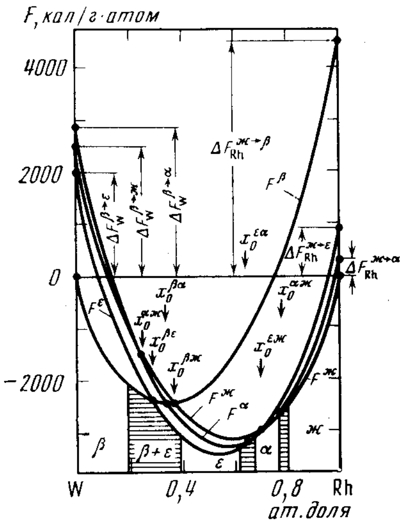
$$= S_{\text{пл}}^{AB}(T_{\text{пл}}^{AB} - T) - \Delta C_P\left[(T_{\text{пл}}^{AB} - T) - T\ln\frac{T_{\text{пл}}^{AB}}{T}\right],$$

где $S_{\text{пл}}^{AB}$ — мольная энтропия плавления.

Для оценки правильности предложенного расчета степени диссоциации соединения в жидкой фазе были сопоставлены радиусы кривизны плавкости некоторых соединений $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$, полученные расчетным и экспериментальным путями, которые показали достаточно хорошее согласование [46].

Приведенными методами расчета далеко не ограничиваются возможности термодинамического анализа. Но значительное количество работ, посвященных термодинамическому анализу диаграмм состояния, использует описанные выше модели идеальных и регулярных растворов. Это связано с тем, что диаграммы состояния, вычисленные в приближении моделей идеальных и регулярных растворов, в большинстве случаев качественно, а часто и количественно согласуются с экспериментальными данными. Согласие расчета с экспериментом дает возможность прогнозирования неизвестных диаграмм состояния систем редких и тугоплавких металлов.

Расчеты диаграмм состояния ряда полупроводниковых систем Ge—Si, InSb—GaSb, InSb—AlSb, InSb—InAs, InAs—InP, Cu_2S—Ag_2S, Cu_2Se—Ag_2Se показали, что эти системы удовлетворительно описываются в приближении регулярных растворов [57]. Теоретический расчет диаграмм состояния Ag—Au позволил уточнить разность температур ликвидуса и солидуса, максимальное значение которой, как подтвердил тщательно выполненный эксперимент, не превышает 2,1° C [58]. Расчет диаграмм состояния титана, циркония, тантала с углеродом выполнен в работе [59]. В приближении идеальных и регулярных растворов рассчитаны диаграммы состояния практически всех двойных и нескольких тройных систем переходных тугоплавких металлов 2-го и 3-го длинных периодов периодической системы [45, 59]. Учитывая, что данные о термодинамических свойствах этих металлов большей частью отсутствуют, авторы работы [45] предложили приближенные методы оценки параметров стабильности фаз компонентов (энтальпий и энтропий фазовых переходов) и параметров взаимодействия (энергии смешения).



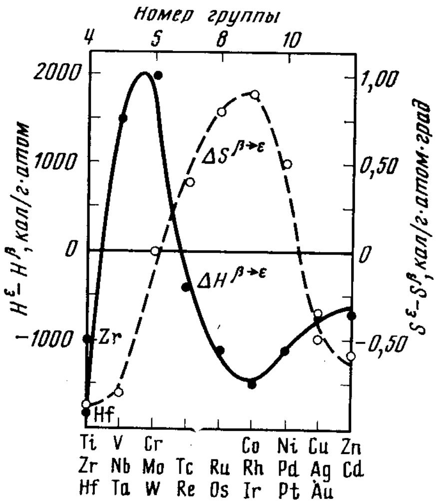


Рис. 8. Расчетные кривые зависимости свободной энергии от концентрации в системе W — Rh при 2400К

Рис. 9. Разности энтальпий и энтропий гпу (ε) и оцк (β) модификаций переходных металлов

Параметры стабильности фаз элементов, принадлежащих одной подгруппе, принимаются равными по величине. При этом рассматриваются параметры стабильности как для стабильных, так и для нестабильных модификаций компонентов. Определение указанных параметров производилось на основе экспериментально исследованных фазовых диаграмм и с учетом эмпирического подхода Ламсдена, использующего термодинамические данные о твердых растворах [60]. На рис. 8 приведены рассчитанные кривые свободная энергия — концентрация системы W—Rh при 2400 K, а на рис. 9 представлены усредненные для каждой подгруппы параметры стабильности различных модификаций переходных металлов как функции атомного номера группы [45]. Авторами работы [45] приводятся также рассчитанные ими изменения свободной энергии при фазовых переходах чистых металлов. Параметр взаимодействия жидкой фазы определяется следующим образом:

$$\omega^L = l_0 + l_p,$$

где l_p — составляющая внутреннего давления, l_0 — электронная составляющая определяются соотношениями

$$l_p = 0{,}3\,(V_i + V_j)\ \ [(-H_i/V_i)^{1/2} - (H_j/V_j)^{1/2}]^2,$$

$$l_0 = 2\,\{\varphi_1[(i+j)/2] - \varphi_1(i)/2 - \varphi_2(j)/2\},$$

где $\varphi_1(i)$ и $\varphi_2(j)$ — функции, выражающие зависимость усредненного значения энтальпии испарения от номера группы периодической системы.

При оценке параметров взаимодействия твердых фаз регулярных растворов с различными кристаллическими решетками [45] учитывались также электронные составляющие для данной кристаллической структуры и составляющие, определяемые искажением кристаллической решетки. Рассчитаны параметры взаимодействия тугоплавких переходных металлов трех больших периодов.

Для термодинамического описания фазового равновесия β-фазы (оцк) с жидкостью для двухкомпонентной системы $i - j$ парциальные свободные энергии компонентов (или химические потенциалы) определяются выражениями [64]:

$$\bar F_i^{ж} = F_i^{ж} + RT\ln(1-x) + x^2L;$$
$$\bar F_j^{ж} = F_j^{ж} + RT\ln x + (1-x)^2L;$$
$$\bar F_i^{\beta} = F_i^{\beta} + RT\ln(1-x) + Bx^2;$$
$$\bar F_j^{\beta} = F_j^{\beta} + RT\ln(1-x) + B(1-x)^2.$$

Условия двухфазного β—ж-равновесия:

$$\bar F_i^{\beta}/x_\beta = \bar F_i^{ж}/x_ж; \quad \bar F_j^{\beta}/x_\beta = \bar F_j^{ж}/x_ж.$$

Откуда

$$\Delta F_i^{\beta\to ж} = RT\ln(1-x_ж)/(1-x_\beta) = x_\beta^2B - x_ж^2L;$$
$$\Delta F_j^{\beta\to ж} = RT\ln x_ж/x_\beta = (1-x_\beta)^2B - (1-x_ж)^2L.$$

Из этих уравнений определяются зависимости температуры фазового равновесия от концентрации. Если предполагается существование ε-фазы (гпу), α-фазы (гцк), то получают дополнительно 5 пар соответствующих уравнений, описывающих равновесия:

ε — ж, α — ж, β — ε, ε — α и β — α.

Сравнение рассчитанных (с учетом определенных параметров стабильности и взаимодействия) и экспериментальных данных дает удовлетворительные результаты для систем Zr — Nb, Zr — Ta, Hf — Ta, Rh — Pd, Ir — Pd [61]. Исключение составляет лишь система иридий—платина. Для систем цирконий—ниобий и цирконий—тантал расчет дает несколько завышенные, а для систем гафний-тантал, родий—палладий, иридий—палладий — несколько заниженные значения критической температуры расслоения — $T_к$.

Правильность расчетов подтверждается также двойными системами (Mo, W) — [(Ru, Os) Pd] (рис. 10) [61]. Системы (Mo, W)—(Ru, Os), как и многие другие, характеризуются отрицательными параметрами взаимодействия, отражающими образование в них соединений. Расчет показывает, что система молибден—платина

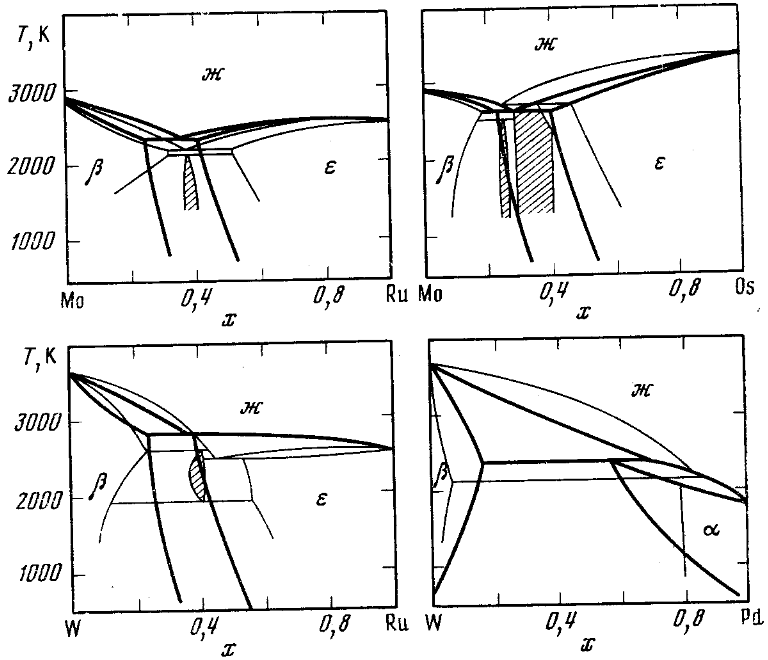


Рис. 10. Сопоставление диаграмм состояния W и Mo с металлами VIII группы, рассчитанных в приближении регулярных растворов (утолщенные линии), с экспериментальными данными (тонкие линии)

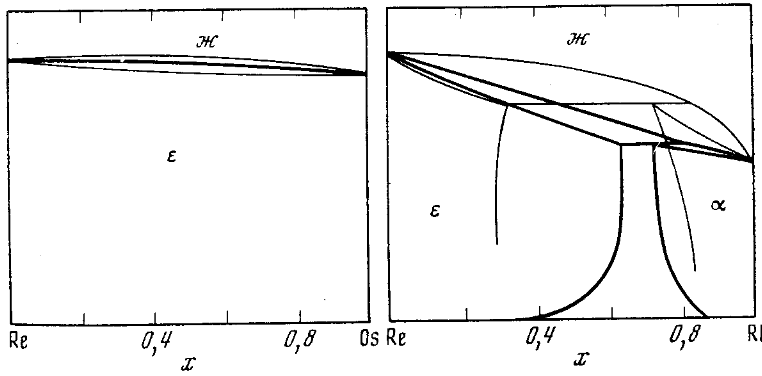


Рис. 11. Фазовые диаграммы Re с Os и Rh, рассчитанные в приближении регулярных растворов (утолщенные линии), и полученные экспериментальным путем (тонкие линии)

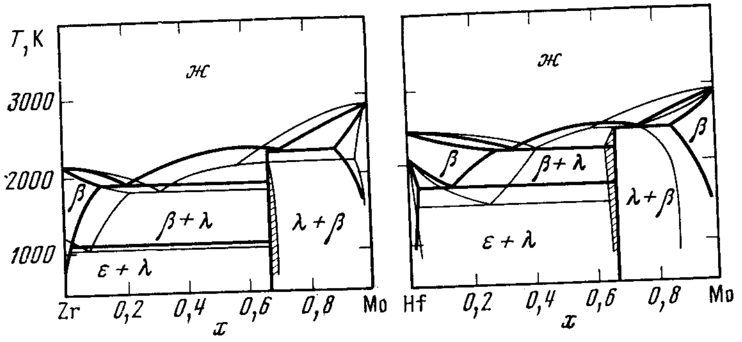


Рис. 12. Сопоставление рассчитанных (утолщенные линии) и экспериментальных (тонкие линии) фазовых диаграмм с учетом образования соединений

имеет достаточно широкую область стабильной ε-фазы, а в системе молибден—палладий она узкая. В системе вольфрам—платина по расчету должна быть узкая область ε-фазы, но экспериментально она не обнаружена. ε-фаза не обнаружена и в системе вольфрам—палладий, что соответствует рассчитанным положительным параметрам взаимодействия. Диаграммы Re—(Ru, Os) (рис. 11) просты, параметры внутреннего давления и энергии искажения в них малы. Сопоставление расчетных и экспериментальных диаграмм Re—(Rh, Ir) показывает, что при расчете были приняты заниженные значения параметров взаимодействия.

При расчетах систем (Zr, Hf) — (Mo, W); (Zr, Hf) — [Re(Ru, Os)]; (Rh, Ir) — (Pd, Pt); (Nb, Ta) — [Re(Ru, Os) (Rh, Ir) (Pd, Pt)] учитывалось равновесие твердых растворов с фазами Лавеса и соединениями Курнакова [45]. Сопоставление экспериментальных и расчетных результатов для систем (Zr, Hf) — (Mo) представлено на рис. 12.

Чтобы учесть влияние соединений, были перерассчитаны 32 диаграммы состояния из 72 двойных систем (Лавес-фазы с $x_\lambda = 2/3$ и фазы Курнакова типа $AuCu_3$ с $x_\lambda = 3/4$). Сравнение рассчитанных и экспериментальных диаграмм проведено для 23 систем [45]. В 12 случаях рассчитанные диаграммы оказались в разумном согласии с экспериментом, в девяти — стехиометрические фазы состава $x_\lambda = 3/4$ присутствуют на диаграммах экспериментальных, но имеют отличную от ε-фазы структуру. Но расчет оказался лучшим, чем в приближении регулярных растворов для систем: Zr—(Pd, Pt), (Nb, Ta) — Re, Nb — Os, (Nb, Ta) — (Pd, Pt). Системы тантал—рутений и тантал—осмий не содержат соединений состава $x_\lambda = 3/4$. Для этих систем расчет привел к худшим результатам, чем в приближении регулярных растворов. Авторами работы [45] значительное внимание уделено термодинамическому описанию трехкомпонентных систем тугоплавких металлов, в том числе содержащих соединения: молибден—вольфрам—осмий,

цирконий—тантал—вольфрам, рений—вольфрам—тантал, рений—гафний—молибден. Сопоставление теоретических и экспериментальных данных показывает перспективность примененных расчетов [45].

Подход Кауфмана к расчету двойных диаграмм состояния относительно прост, но в то же время применение его ограничено для ряда систем, например для систем с РЗМ, а также серебро—цинк, серебро—кадмий, золото—алюминий, алюминий—индий [97].

Значительные успехи в расчете диаграмм состояния были достигнуты в работах О. С. Иванова с сотрудниками, Г. М. Кузнецова и др. [92—95]. Авторами работы [95] предложен термодинамический расчет политермических разрезов многокомпонентных систем. Предложенный метод был применен для расчета политермических разрезов в системах галлий—индий—мышьяк, медь—хром—цирконий, алюминий—медь—магний. Авторы [98] на основе предложенной модели неупорядоченного твердого раствора рассчитали для системы серебро—медь кривые ограниченной растворимости и избыточной свободной энергии гцк твердых растворов. Результаты расчета согласуются с экспериментальными данными.

5. ПРИМЕНЕНИЕ ЭВМ В ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Применение ЭВМ является одной из важных тенденций современной науки и техники. Анализ работ, проводимых в СССР и за рубежом, позволяет выделить следующие четыре направления применения ЭВМ в металловедческих и физико-химических исследованиях.

1. Прогнозирование диаграмм состояния, физико-химических процессов, металлических соединений и фаз, их структуры и свойств.
2. Моделирование физико-химических процессов и структуры фаз.
3. Контроль и управление физико-химическими процессами.
4. Автоматизация научных исследований.

Исключительный интерес представляет использование ЭВМ для научного прогнозирования. Идеи и методы теории обучения машин распознаванию образцов описаны в ряде работ [61—63]. Авторы работ [64, 65] впервые использовали обучающиеся ЭВМ для распознавания физико-химических объектов. Их подход состоит в том, что исследуемые объекты разбиваются на классы по известным признакам. Природа объектов с присущими им закономерностями в виде числового кода вводится в память ЭВМ. В память машин вводится также обучающая последовательность, содержащая информацию о принадлежности объектов к определенным классам-образам. Далее производится обучение машины по определенным алгоритмам [66]. В результате обучения ЭВМ

вырабатывается решающее правило, по которому заданный объект относится к одному из известных классов. На основе решающего правила ЭВМ определяет численную величину, бо́льшую или меньшую определенного порога, разделяющего два класса.

С помощью этого метода были прогнозированы химические соединения, типы реакций их образования, оценены концентрационный интервал гомогенности фаз, а также численное значение некоторых физических свойств [64, 65, 67, 71]. Был сделан прогноз 10 типов металлических фаз: AB, A_2B, A_3B, фазы Лавеса, типа Cu_5Ca, Cr_3Si (A15), β-урана ($D8_6$), CsCl ($B2$), NiAs ($B8_1$), γ-латунь ($D8_{1-3}$), а в последнее время и сложных окислов типа пирохлора [72]. При этом исходили из известного положения о связи диаграмм состояния и свойств сплавов с периодическим законом. Сравнительная оценка различных исходных данных о химических элементах показала наибольшую информативность данных об электронном строении атомов [68].

Связь информации об электронном строении атомов химических элементов с информацией о системах, ими образуемых, и дала решающее правило для классификации неизвестных систем на базе экспериментально изученных [68]. При прогнозировании химических соединений их компоненты описываются только электронным строением изолированных атомов. Такое описание приводит все химические элементы к одинаковым условиям сравнения — условиям газообразного состояния [71].

Алгоритмы обучения классификации физико-химических объектов описаны в работах [64—68].

До сих пор считалось, что тип диаграмм состояния, особенности взаимодействия компонентов в основном определяются их внешней электронной структурой. Как отмечает Н. В. Агеев, диаграмма состояния является выражением межатомного взаимодействия компонентов; строение диаграммы состояния определяется химическими свойствами ее компонентов, т. е. склонностью атомов того или иного компонента отдавать или принимать валентные электроны. Но и электроны, находящиеся на более глубоких оболочках, по-видимому, оказывают определенное влияние на поведение металлов при сплавлении; на примере редкоземельных металлов это показано в отношении электронов f-оболочки [73]. Прогноз соединений типа A_3B, особенно полученных путем синтеза элементов с большим порядковым номером, позволяет сделать вывод об участии в физико-химическом взаимодействии элементов не только валентных электронов, но и электронов, лежащих на более глубоких уровнях [72].

Применение ЭВМ дало возможность прогнозировать с вероятностью 80—95% все случаи образования химических соединений типа A_3B, AB и AB_2 из 105 известных элементов на основе вводимых в машину данных об электронном строении их атомов.

Для прогноза существования возможных соединений A_3B [68] в обучающую последовательность было включено 332 описанных в литературе соединения (табл. 1) этого типа и 811 случаев отсутствия соединений такого типа. Из рассмотренных авторами работы [68] 7903 случаев реально существует порядка 3000 двойных соединений типа A_3B. Был сделан также прогноз типа реакций образования 174 соединений A_3B, совпадающий с экспериментом более чем на 90% [64].

Таблица 1

Данные прогноза соединений с помощью ЭВМ

Соединение	Количество примеров в обучении	Количество соединений по прогнозу
A_3B	332	>3000
A_2B	136	>2000
AB	172	>3000

Наибольшее количество соединений всех трех типов приходится на редкоземельные элементы, а соединения типа A_3B в большом количестве образуют и трансурановые элементы.

ЭВМ была обучена также распознаванию двух простейших типов диаграмм состояния — изоморфных и эвтектических систем [67]. Интересно отметить что при контроле эффективности прогноза ЭВМ безошибочно «узнала» 35 систем из предъявленных 39. Был сделан прогноз температуры перехода в сверхпроводящее состояние соединений A_3B, среди которых много сверхпроводников [69]. Ошибка прогноза составила около 15%.

На примере фаз Лавеса состава A_2B типов $MgCu_2$, $MgZn_2$, $MgNi_2$ показана эффективность прогноза типа кристаллической структуры на основе данных об электронном строении атомов [70]. Количество исходных данных для обучения может быть существенно уменьшено как исключением мало информативных примеров, так и путем оценки надежности экспериментальных данных. Для выявления ошибок в обучающем материале каждый пример может быть исключен из обучения и по остальным примерам может быть сделано заключение о его истинности или ложности. Но последовательное исключение обучающих примеров для оценки их надежности требует значительных затрат машинного времени. Изменяя алгоритм, можно как сократить, так и увеличить время оценки [70].

В работе [71] дается статистическая оценка и анализ прогноза температуры плавления тугоплавких соединений. Сущность предложенного метода прогнозирования температур плавления состоит в составлении упорядоченного списка тугоплавких соединений в порядке увеличения температур плавления, которые шифруются порядковыми номерами. Одновременно описывается электронное строение изолированных атомов составляющих соединения ком-

понентов. Алгоритм обучения классификации физико-химических объектов дополняется многократным разбиением на классы упорядоченного списка [74]. Первоначальный порог разбиения определяется произвольно и посредством обучения ЭВМ, вырабатывается решающее правило, относящее заданный объект к одному из двух классов. В дальнейшем, перебирая последовательно пороги и производя каждый раз обучение, устанавливают порог, при котором исследуемый объект меняет принадлежность к классу. Последний порог и принимается за прогнозируемую величину. Авторами работы [71] проведена оценка отклонения прогнозируемого порога от экспериментально измеренной величины и на основе статистического анализа доказана возможность прогноза числовых значений свойств химических соединений при описании компонентов электронным строением изолированных атомов.

Применение ЭВМ для анализа фаз на основе данных об электронной структуре исходных компонентов еще только начинается, и здесь, конечно, есть большие трудности, связанные с несовершенством алгоритмов распознавания образов применительно к физико-химическим объектам, очень большой трудоемкостью ввода в ЭВМ исходных данных об элементах и их сочетаниях, отсутствием алгоритмов для многокомпонентных систем, количественных данных о силах межатомной связи в металлах, сплавах и соединениях. Но именно из-за недостаточной разработанности количественной теории металлических сплавов статистические методы, особенно в случае рационального применения ЭВМ, весьма перспективны, что и было показано на некоторых приведенных выше примерах [75]. Несомненно, что применение ЭВМ для прогноза существования фаз, прогноза свойств и протекающих физико-химических процессов облегчит переход от феноменологического к микроскопическому подходу при изучении физико-химических объектов.

ЭВМ начинают находить применение для моделирования физико-химических процессов, различных агрегатных состояний и т. д.

С помощью ЭВМ проверялась одна из предложенных моделей жидкого состояния (структура жидкости характеризуется сингонией 5-го порядка, запрещенной для твердых кристаллических тел [76]). На основе составленной программы для воспроизведения компактного, но абсолютно хаотического распределения точек машина, отправляясь от произвольной точки, как от центра, последовательно выбирала расположение вокруг точки, заполняя объем (по условиям между точками имелось некоторое минимальное расстояние). Радиальная функция распределения, полученная на основе данных ЭВМ, оказалась сходной с результатами, полученными для реальных жидкостей. Расхождения объяснялись отсутствием учета короткодействующих межатомных сил отталкивания и притяжения [77].

Описано моделирование процессов зарождения и роста кристаллов с помощью ЭВМ [78]. В основу исследования была положена модель молекулярного кристалла с простой кубической решеткой с учетом взаимодействия только ближайших соседей. Установлено, что зависимость скорости зарождения и скорости роста от степени переохлаждения соответствует теории, а зависимость от межфазовой граничной свободной энергии P иная (наблюдается пропорциональность $P^{5/4}$). Другим примером может служить применение ЭВМ для моделирования движения дислокационного сегмента через случайно распределенные точечные препятствия в плоскости скольжения [79]. Метод осуществляется в последовательности: генерирование с помощью ЭВМ системы случайных препятствий, прочность которых задается непрерывной функцией в виде распределения Гаусса, и движение дислокаций через эту систему путем последовательных перескоков через серию промежуточных положений.

В качестве примера применения ЭВМ для контроля и управления физико-химическими процессами можно привести применение ЭВМ для управления процессом выращивания монокристаллов кремния из жидкой фазы по методу Чохральского [80]. ЭВМ обеспечивает качество получаемых монокристаллов по шести параметрам, в том числе контролируется и обеспечивается получение заданных плотности дислокаций, электросопротивления, геометрии кристалла и т. д.

Здесь надо отметить также широкое применение технической кибернетики, т. е. использование электронных схем контроля и управления с обратной связью. В частности, осуществление плавной регулировки мощности и тока при плазменно-дуговой плавке на основе разработанной тиристорной схемы позволило осуществить точную регулировку геометрии выращиваемых монокристаллов вольфрама, и изменять их профиль по заданной программе.

В случае применения ЭВМ для анализа и контроля текстуры в холоднокатаных стальных листах была предложена вычислительная система, позволяющая проводить автоматическое построение полюсных фигур [81]. Данные со счетчика автоматического дифрактометра перфорируются на ленте, которая поступает в ЭВМ, выдающую полюсную фигуру.

ЭВМ находит все более широкое применение в автоматизации научных исследований. Обработка и анализ экспериментальных результатов во многих областях науки, например в ядерной физике, сегодня не мыслится без ЭВМ. ЭВМ начинает находить все более широкое применение и в автоматизации физико-химических исследований.

В работе [82] описана схема электронного блока вывода цифровой информации с рентгеновского дифрактометра ДРОН-1 на перфоленту для последующего ввода в ЭВМ. Применение электронного блока значительно сократило время подготовки информации для ЭВМ.

ЭВМ может использоваться для экспрессного определения кристаллографической ориентировки монокристаллов [83]. Дифракционная картина, получаемая при облучении монокристалла

монохроматическим рентгеновским пучком, проектируется не на пленку, проявление которой требует продолжительной экспозиции, а с помощью специального электронного блока передается на телевизионный экран. Результаты дифракции вводятся в ЭВМ, которая определяет ориентировку. Другим примером применения ЭВМ может быть расшифровка сложных кристаллических структур с низкой сингонией.

Как ранее отмечалось, ЭВМ могут с успехом использоваться для обработки экспериментальных данных, особенно для нахождения уравнений при аналитическом описании диаграмм состояния. Большое количество исследованных диаграмм состояния двойных и тройных систем (порядка 20 тыс.) со всей остротой ставит вопрос о хранении и поиске этой научной информации. В настоящее время это начинают осуществлять с помощью машин. Одним из способов ввода информации является аналитическое описание диаграмм состояния, т. е. представление определенных геометрических образов в виде математических моделей.

ЭВМ широко используются для расчетов диаграмм состояния [45]. Применение ЭВМ позволило преодолеть вычислительные трудности, связанные с решением большого числа уравнений, получаемых методами термодинамики. Авторами работы [45] рассчитаны в приближении регулярных растворов 72 двойные системы тугоплавких металлов, ряд тройных систем, введены в память ЭВМ литературные данные об имеющихся диаграммах состояния и организован банк таких данных.

В работе [96] анализируются различные методы расчета диаграмм состояния многокомпонентных систем с помощью ЭВМ. Отмечается отсутствие универсального подхода к оценке фазовых равновесий, которые рассматриваются в различном приближении. Однако созданные для расчета модели позволяют получить результаты, удовлетворяющие реальным системам.

С помощью информационно-поисковых систем можно с высокой степенью точности вводить в ЭВМ необходимую информацию, обрабатывать ее и находить верные ответы [84]. В этой работе отмечаются два аспекта обработки информации — документографический и фактографический. Документографическая часть информационно-поисковой системы обрабатывает целые документы (статьи, доклады и т. д.), а фактографическая — хранит и обрабатывает отдельные факты, извлеченные из научных материалов. Для физико-химических объектов, например для диаграмм состояния, информационно-поисковая система должна иметь свой информационный язык. Для представления диаграмм состояния в форме линейной последовательности кодов, которые можно ввести в ЭВМ, вводится понятие физико-химического графа [85].

К числу задач, решаемых информационно-поисковой системой, относятся получение уравнений линий и поверхностей превращения, определение различных сечений, прослеживание процессов кристаллизации, подбор сплавов по заданным параметрам и т. д.

ГЛАВА II

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ И ДИАГРАММ СОСТАВ—СВОЙСТВО

Диаграммы состояния строятся с привлечением широкого круга экспериментальных методик — термический, микроструктурный, рентгенографический анализы, изменение электрофизических и механических свойств в зависимости от состава и т. д.

Построение и анализ диаграмм состав—свойство играют решающую роль при разработке сплавов с заданными свойствами. Такие диаграммы построены для многих двойных и более сложных металлических систем. Показано, что свойства отдельных фаз и системы в целом являются сложной функцией многих факторов — состава, температуры, давления и т. д.

1. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ДАЛЬНЕЙШЕЕ РАЗВИТИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДОВ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Согласно классификации, разработанной Н. С. Курнаковым, существуют три типа металлических фаз: 1) твердые растворы, 2) дальтониды, 3) бертоллиды. Твердый раствор является фазой переменного состава со статистическим распределением атомов. Изотермы свойств твердых растворов изменяются по плавным кривым, вторая производная которых имеет постоянный знак (в ряде случаев может наблюдаться линейная зависимость). Например, изотермы твердости, модуля упругости, предела прочности имеют вид непрерывных кривых, обращенных выпуклостью вверх; удельной электропроводности, температурного коэффициента электросопротивления, относительного удлинения и сужения площади поперечного сечения — непрерывных кривых, обращенных выпуклостью вниз. Изотермы термо-ЭДС могут быть обращены выпуклостью и вверх и вниз. Изменение параметра кристаллической решетки твердых растворов является в первом приближении линейной функцией (закон Вегарда); однако в результате межатомного взаимодействия наблюдается отклонение от аддитив-

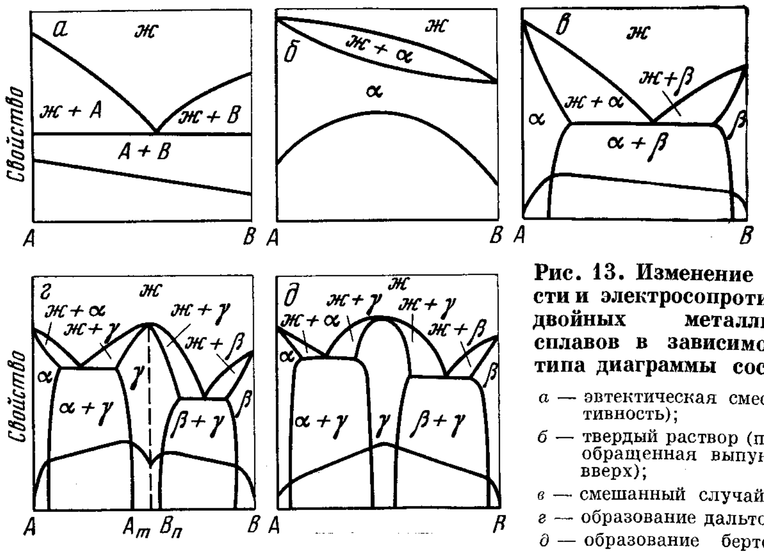


Рис. 13. Изменение твердости и электросопротивления двойных металлических сплавов в зависимости от типа диаграммы состояния

а — эвтектическая смесь (аддитивность);
б — твердый раствор (парабола, обращенная выпуклостью вверх);
в — смешанный случай;
г — образование дальтонида;
д — образование бертоллида

ности как в положительную, так и в отрицательную сторону. Закону аддитивности подчиняется с незначительным отклонением изменение удельного объема. Степень отклонения характера изменения физических свойств от аддитивности в известной степени отражает силу межатомного взаимодействия. Чем сильнее взаимодействие между разнородными атомами в твердом растворе, тем сильнее это отклонение.

Основные типы изотерм свойств систем, в которых химические соединения (дальтониды) образуют твердые растворы со своими компонентами, могут быть получены путем сочетания простейших (вторичных) диаграмм состав—свойство, на которые разбивается система с химическим соединением. Изотермы свойств каждой из этих вторичных систем должны иметь вид плавных кривых с выпуклостью, обращенной вверх или вниз, пересекающихся на ординате соединения (сингулярная точка). Изотермы, образованные пересечением двух ветвей, являются непрерывной кривой и соответствуют одной жидкой или твердой фазе химического соединения. Чаще на базе химического соединения образуются ограниченные твердые растворы, но иногда имеет место и образование непрерывного ряда твердых растворов. Изменение свойств от состава дальтонидов характеризуется в отличие от твердых растворов, как уже отмечалось, наличием сингулярной точки, отвечающей составу определенного соединения, подчиняющегося закону простых кратных отношений. У дальтонидов, состав которых отвечает сингулярной точке, степень упорядоченности близка к 1. По мере увеличения концентрации того или иного составляю-

щего компонента степень упорядоченности уменьшается, что сопровождается увеличением твердости, уменьшением электропроводности и температурного коэффициента электросопротивления. Дальтониды и бертоллиды имеют более высокие значения твердости и электросопротивления, чем образовавшие их исходные компоненты.

Следует подчеркнуть, что сингулярная точка, обнаруженная на диаграмме какого-либо одного из свойств, должна проявляться также на кривых всех других свойств фазы. В системах иррационального типа положение экстремальных точек на кривых свойств отвечает неодинаковому составу для различных свойств [101, 102]. Это еще раз подтверждает необходимость изучения комплекса физико-химических свойств для объективного отражения характера взаимодействия компонентов.

Закономерности изменения физических свойств бертоллидов, характеризующихся частичной упорядоченностью, как уже отмечалось, не отличаются от твердых растворов.

Переход от однофазной области к двухфазной сопровождается резким изменением углового коэффициента изотермы свойств. Изменение физических свойств двухфазных систем в первом приближении подчиняется закону аддитивности. Характерные изотермические кривые изменения электропроводности и твердости в зависимости от типа диаграммы состояния и природы фаз представлены на рис. 13. Переход к обратному свойству или другому способу выражения концентрации может привести к отклонению от аддитивности [2]. Отклонение от аддитивности часто наблюдается при изменении электропроводности и твердости. Н. С. Курнаков отмечал, что изотермы физических свойств двухфазных систем прямолинейны, если система находится в стабильном состоянии. Например, при ускоренном охлаждении сплавов эвтектической системы эвтектике отвечает максимум твердости и электросопротивления, что связано с дисперсностью эвтектической структуры. В равновесном состоянии сплав эвтектического состава не должен занимать особого положения на изотермах свойств. Точки, отвечающие границам однофазных и двухфазных областей, получаются при пересечении двух различных кривых, и соответствующий им состав, в отличие от сингулярной точки, зависит от температуры.

Таким образом, свойства являются функцией не только состава, но и структуры. При одном и том же химическом составе может быть разная степень приближения к равновесному состоянию системы и соответственно разные число, форма, взаимная ориентация зерен, количественное соотношение фаз, что сказывается и на физических свойствах. Это обстоятельство особенно важно учитывать при исследовании систем редких металлов, характеризующихся высокой тугоплавкостью, в которых трудно, а часто практически невозможно достигнуть равновесного состояния. Поэтому при исследовании диаграмм состав—свойство свойства

рассматриваются в неразрывной зависимости от состава и структуры.

В довоенный период построение диаграмм состав—свойство различных металлических систем в основном ограничивалось механическими, электрическими и термоэлектрическими свойствами. При этом исследования проводились при комнатной или близких к комнатной температурах. А. А. Бочвар [14] распространил диаграммы состав—свойство на литейные свойства, а С. И. Губкин [103, 104] — на деформируемость сплавов цветных металлов. В настоящее время значительно расширился круг изучаемых свойств. Число физических свойств, используемых в физико-химическом анализе, к 40—50-м годам достигало трех десятков; сейчас их в несколько раз больше. Изучаются закономерности изменения сверхпроводящих, упругих, магнитных, эмиссионных, оптических и других свойств в зависимости от химического и фазового состава сплавов. Исследование многих свойств проводится в широком интервале температур (от температур, близких к абсолютному нулю, до температур плавления); исследуется влияние различных факторов, определяющих равновесие системы, на вид диаграммы состав—свойство [26, 105, 106].

Приведем некоторые примеры, иллюстрирующие изменение традиционных для физико-химического анализа свойств (механических, электрических) в системах с редкими металлами. Как известно, металлы VA и VIA групп почти неограниченно растворимы друг в друге в жидком и твердом состояниях. Для двойных непрерывных твердых растворов по закону Курнакова максимум упрочнения и твердости в зависимости от состава приходится на 40—60% [107]. Причинами этого служат увеличение искажений кристаллической решетки металла-основы и, по-видимому, увеличение доли неметаллической (скорее всего, ковалентной) составляющей межатомной связи с повышением содержания другого компонента в твердом растворе [108]. В дислокационных терминах упрочнение в твердых растворах — результат взаимодействия кристаллографических дефектов (дислокаций, вакансий и т. д). В такой системе препятствиями движению дислокаций служат искажения, возникающие в решетке из-за различия размеров атомов, или особенности упругого поведения материала вблизи растворенных атомов. Прирост напряжения сдвига при легировании зависит от разности размеров атомов, разности модулей сдвига решеток и концентрации [109].

Твердость сплавов в системах ниобий—молибден и ниобий-вольфрам представлена на рис. 14 [110].

Эффект упрочнения твердого раствора прямо пропорционален разнице в атомных радиусах растворителя и растворяющей добавки [11]. Эта зависимость может быть выражена в виде упрочнения в функции от изменения параметра решетки (рис. 15) (Δa — разница в атомных радиусах ниобия и растворяющей добавки) [112].

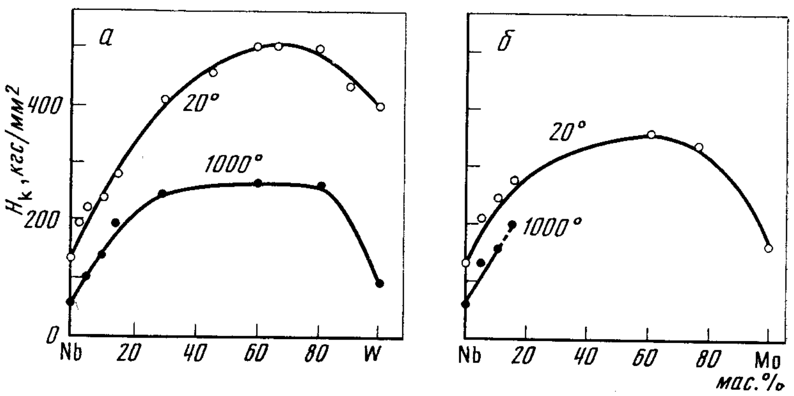


Рис. 14. Твердость сплавов систем ниобий—вольфрам (*а*) и ниобий—молибден (*б*)

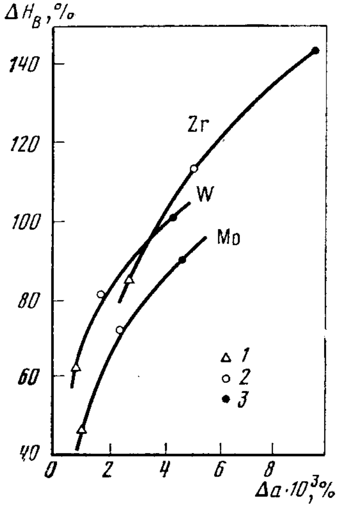


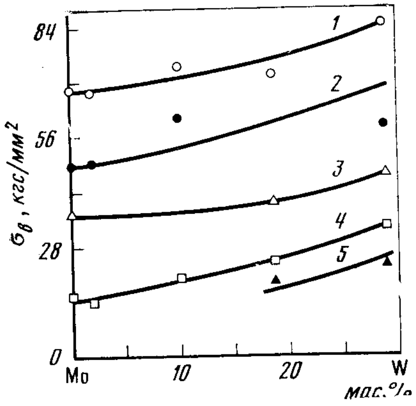
Рис. 15. Относительное увеличение твердости ниобия при 20°С в зависимости от степени искажения его кристаллической решетки при легировании вольфрамом, молибденом и цирконием

1 — 1,5;
2 — 5;
3 — 10 ат.% легирующей добавки

При очень высоких температурах первостепенное значение приобретает влияние легирующей добавки на температуру плавления металла-основы [112].

Значительный интерес представляет разработка сплавов с температурой плавления более высокой, чем у молибдена. Как следует из диаграмм состояния, точку плавления молибдена повышают вольфрам и тантал. Сплавы системы молибден—вольфрам, приготовленные методом дуговой вакуумной плавки с расходуемым электродом, были исследованы во всем интервале концентраций. Если плавка исходных молибдена и вольфрама приводила к образованию грубой столбчатой структуры, то для двойных сплавов молибден—вольфрам наблюдалось заметное измельчение зерна [113].

На рис. 16 приведены пределы кратковременной и длительной прочности этих сплавов в зависимости от состава. При содержании до 30% вольфрам оказывает сравнительно слабое влияние



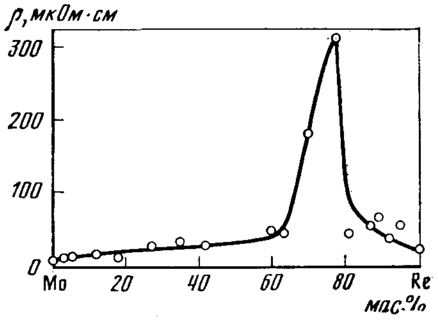


Рис. 16. Предел прочности сплавов системы молибден — вольфрам

1 — кратковременная прочность при 20° С после отжига для снятия напряжений; 2 — то же, после рекристаллизации; 3 — кратковременная прочность при 980° С после отжига для снятия напряжений; 4 — длительная прочность (при 980° С за 110 ч) после отжига для снятия напряжений; 5 — то же, после рекристаллизации

Рис. 17. Электросопротивление литых сплавов системы молибден — рений

Отжиг при 2400° С

на прочность молибдена, что, по-видимому, объясняется небольшой разницей атомных радиусов этих компонентов и слабым химическим взаимодействием их при образовании твердых растворов. Более точные данные о свойствах сплавов этой системы можно было бы получить при работе с высокочистыми вольфрамом и молибденом.

На рис. 17 приведено изменение электросопротивления сплавов рения с молибденом. Характер изменения электросопротивления и теплового расширения полностью соответствует законам Курнакова. На основании исследования подобных диаграмм состав—свойство были изучены фазовые равновесия в соответствующих системах с участием рения. На первый взгляд отклонение от законов Курнакова наблюдается при изучении механических свойств твердых растворов молибден—рений и вольфрам—рений. В пределах твердых растворов здесь имеет место одновременное увеличение пластичности и прочности при легировании рением. (В большинстве случаев с увеличением концентрации твердых растворов прочность растет, а пластичность падает.) Одной из важнейших причин повышения пластичности вольфрама и молибдена при легировании рением (рениевый эффект) является нейтрализация охрупчивающего действия примесей внедрения [108].

Ниже в качестве примера приводятся некоторые диаграммы состав—свойство, построенные для ряда редких металлов с привлечением новых физических свойств (работа выхода, температура перехода в сверхпроводящее состояние и т. д.) [114, 122].

Сверхпроводящие характеристики сплавов следуют закономерностям физико-химического анализа, как и другие физические свойства систем. Следовательно, основные закономерности физико-химического анализа могут быть распространены на область низких температур. Все сплавы металлических систем, образованных сверхпроводниками, независимо от фазового состава и кристаллической структуры фаз обладают сверхпроводимостью (рис. 18).

В двойных системах при образовании непрерывного ряда твердых растворов температура перехода изменяется непрерывно и часто аддитивно. При наличии полиморфизма у одного или обоих компонентов-сверхпроводников на кривой $T_к$ — состав наблюдается максимум (рис. 18). В сплавах-смесях (например, эвтектических), образованных двумя сверхпроводниками, $T_к$ изменяется аддитивно с изменением состава. Если один из компонентов не обладает сверхпроводимостью, то в таких смесях $T_к$ сохраняется до тех пор, пока количество сверхпроводника не станет неизмеримо малым. Во всех случаях $T_к$ сплавов и соединений выше, чем $T_к$ хотя бы одного из компонентов. Это позволяет предсказать качественно (а часто и количественно) изменение $T_к$ любых металлических сплавов на основании данных диаграмм состояния, что и совпадает с экспериментальными данными [115].

Особенно подробно исследовались сверхпроводящие характеристики сплавов системы ниобий—цирконий (рис. 19) [116].

Критическое магнитное поле и критический ток являются чувствительной характеристикой изменения фазового состава; перегибы на соответствующих кривых состав—свойство отвечают предельной концентрации твердого раствора при данной температуре [117].

Сверхпроводниками являются многие твердые растворы на основе металлов платиновой группы. Зависимость критической температуры перехода гексагональных твердых растворов на основе рутения от концентрации легирующей добавки показана на рис. 20 [118].

Критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние может значительно возрастать при образовании металлических соединений; например, σ-фазы сплавов вольфрам—рений и вольфрам—осмий имеют температуры перехода соответственно 8 и 4К. В настоящее время известно около 2000 металлических соединений-сверхпроводников [106].

Сверхпроводящие соединения можно обнаружить в любых металлических системах, образованных как сверхпроводящими, так и несверхпроводящими компонентами; как правило, в ходе кривой $T_к$—состав такие соединения выделяются сингулярными точками или максимумами (рис. 21, 22). Они имеют высокие значения электронной теплоемкости и плотности электронных состояний на поверхности Ферми.

Наиболее высокая температура перехода (23,4 К) обнаружена

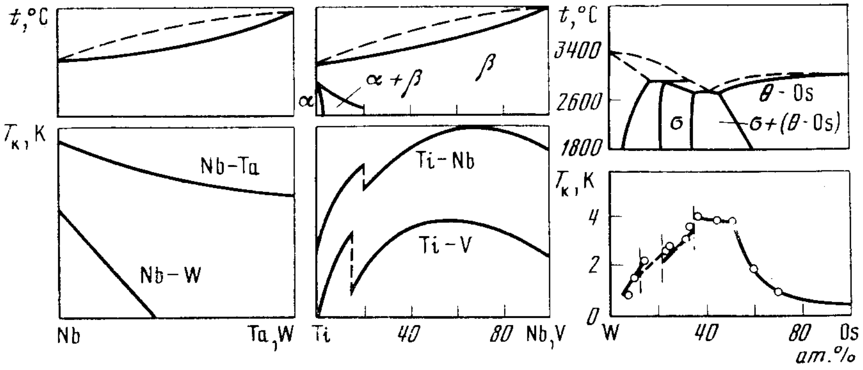
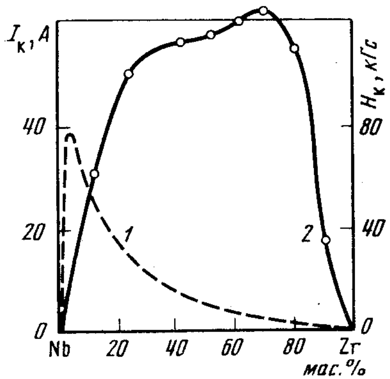


Рис. 18. Зависимость критической температуры перехода в сверхпроводящее состояние $T_к$ от состава сплавов в двойных системах [16]



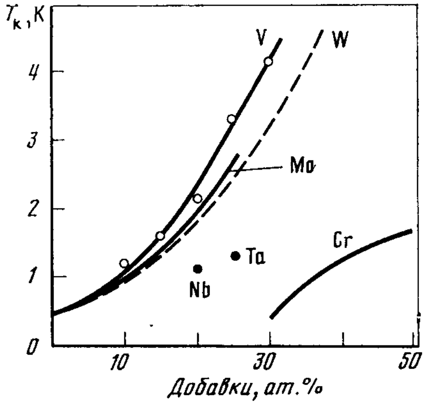
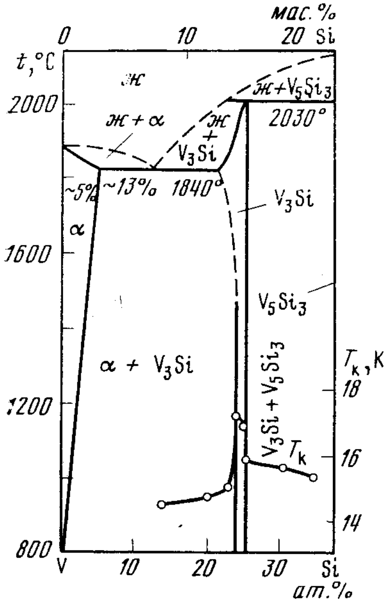


Рис. 19. Зависимость критического тока (1) и критического магнитного поля (2) от состава сплавов системы ниобий—цирконий

Рис. 20. Зависимость температуры перехода в сверхпроводящее состояние $T_к$ от состава твердых растворов на основе рутения

у Nb_3Ge. Соединения Nb_3Sn и V_3Ga имеют феноменальные значения критических (разрушающих сверхпроводящее состояние) магнитных полей — 250 и 210 кГс соответственно. Вообще максимальное значение всех трех сверхпроводящих характеристик наблюдается у металлических соединений $Nb(V)_3X$ (где X — олово, кремний, галлий) с решеткой типа Cr_3Si(β — W) [119]. Сверхпроводящие свойства наблюдаются также у соединений металлов платиновой группы с элементами IIIB—VIB групп, образующих структуру типа β-W, α-Mn, фаз Лавеса, σ-фаз, а также гексагональную плотноупакованную решетку. Температура перехода в сверхпроводящее состояние изучалась также для сплавов систем ниобий—титан, вольфрам—рений, вольфрам—осмий и др.



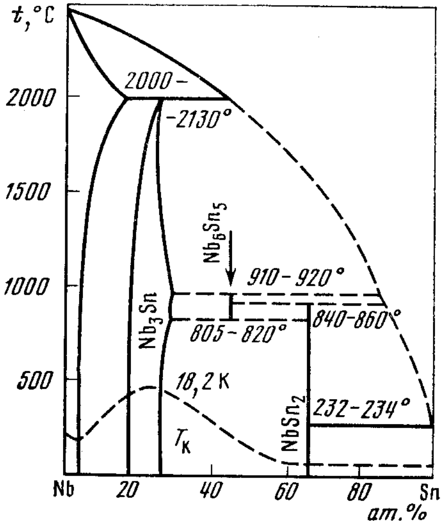


Рис. 21. Диаграмма состояния и $T_к$ сплавов системы ванадий—кремний

Рис. 22. Диаграмма состояния и $T_к$ сплавов системы ниобий—олово

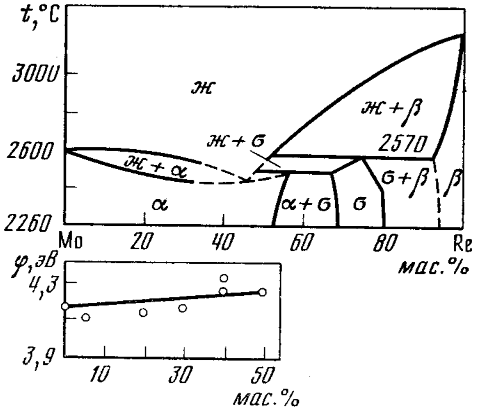


Рис. 23. Изменение работы выхода для сплавов системы молибден—рений [121]

При изучении термоэмиссионных свойств сплавов систем гафний—скандий, молибден—ниобий, молибден—рений [120—122] показано, что в области твердых растворов двойных систем наблюдается монотонное изменение работы выхода как на моно-, так и на поликристаллах (рис. 23). Работа выхода определялась методом термотока в вакууме $4 \cdot 10^{-9}$ мм рт. ст. Этим методом была определена работа выхода сплавов системы молибден—ниобий

[121]. В случае моногофазной системы работа выхода смеси фаз определяется равенством [123]

$$\varphi = \sum_{i=1}^{N} f_i \varphi_i,$$

где f_i — доля тока, отдаваемая пятнами i-го типа; φ_i — работа выхода пятна такого же типа.

Изменение работы выхода электронов в случае твердых растворов (системы молибден—рений, молибден—ниобий), по-видимому, в значительной степени определяется изменением параметров кристаллической решетки и связанного с этим изменением потенциального барьера на границе металла.

Потенциальный барьер на границе металла связан с параметром кристаллической решетки следующим соотношением [124]: $W_a = Ce^2/2a$, где a — параметр решетки.

Эмиссия катодов заметно убывает при воздействии кислорода. Однако для таких металлов, как титан, цирконий, гафний, это влияние незначительно, поскольку соответствующие окислы быстро удаляются с поверхности. Большое влияние оказывает кислород на эмиссию вольфрама.

Выше было рассмотрено влияние легирования на термоэмиссию тугоплавких металлов в вакууме. Определенный интерес представляет исследование влияния легирования на термоэмиссию тугоплавких металлов в парах щелочных и щелочноземельных металлов. Работы в этом направлении только начинают развиваться. Здесь для получения достоверных результатов особенно плодотворным может оказаться метод физико-химического анализа и установление корреляции между термоэмиссионными и другими физическими характеристиками металлов и сплавов.

Начинают исследоваться оптические свойства редких металлов [168, 169]. При этом установлена большая разница значений коэффициентов отражения, полученных для моно- и поликристаллических образцов [169]. В широкой области спектра коэффициент отражения R для монокристалла молибдена в несколько раз превышает коэффициент отражения для поликристалла. Разница в значениях R для плоскостей (110), (111) и плоскости (100) монокристаллов вольфрама и молибдена достигает 20%, что гораздо больше случайной ошибки измерений.

В последние годы при исследовании диаграмм состояния наряду со значительным расширением круга физических свойств, измеряемых в функции состава, увеличением температурного диапазона этих измерений изучается влияние различных факторов на вид диаграммы состав—свойство. Важное значение в физико-химическом анализе имеет дисперсность системы [29, 125]. Дисперсность может изменяться в широких пределах (от атомарного или молекулярного уровня до крупных монокристаллов) и оказывать при этом существенное влияние на особенности взаимодействия компонентов. Это требует дополнительной координаты в диаграмме состояния. В сжатом виде полная четырехчленная формула физико-химического анализа имеет следующий вид [125]: состав—структура—дисперсность—свойство.

Очевидно, на дисперсность системы оказывает определенное влияние напряженность гравитационного поля. Полное или частичное отсутствие гравитации приводит к увеличению степени дисперсности. Можно представить, что в случае полностью или частично не смешивающихся в земных условиях расплавленных металлов при отсутствии гравитационного поля образуется смесь относительно равномерно распределенных в объеме жидких фаз в дисперсном состоянии. Переход от практически плоской поверхности раздела между двумя жидкими слоями, не смешивающимися в земных условиях, к дисперсной форме в космосе может сдвинуть равновесие системы в сторону увеличения взаимной растворимости компонентов или привести к появлению новых фаз.

Например, в экспериментах, проведенных на «Скайлэбе» в системах золото—германий (отсутствие растворимости в твердом состоянии) и свинец—цинк—сурьма (область несмешиваемости в жидком состоянии), установлена более высокая по сравнению с земными условиями однородность образцов, а также более высокая степень дисперсности их структуры [126—128]. В обеих системах обнаружены неизвестные ранее фазы, причем в сплавах системы золото—германий возникла сверхпроводимость на массивных образцах при 1,5 К. У этих же сплавов, приготовленных на Земле, сверхпроводимость проявляется только на тонких пленках при 1,7 К. В то же время однородные в обычных условиях расплавы эвтектических систем в гравитационных полях порядка нескольких десятков g (создаваемых при центрифугировании) расслаиваются на отдельные жидкие фазы [129].

При исследовании взаимодействия молибдена с галлием в одинаковых температурных условиях на Земле и орбитальном комплексе «Союз» — «Салют» в первом случае обнаружено образование соединения Mo_3Ga, а во втором — более богатого галлием $MoGa_3$.

Как известно, наиболее достоверные данные о физических константах и свойствах веществ можно получить только на высокочистых и монокристаллических образцах. Но кристаллы даже с кубической решеткой характеризуются значительной анизотропией физических свойств, например механических, эмиссионных, оптических. Резко выраженная анизотропия свойств проявляется и на многофазных сплавах с направленной структурой. Поэтому при исследовании диаграмм состояния и диаграмм состав—свойство на монокристальном уровне необходимо учитывать влияние кристаллографической ориентации. В этом случае изотермы состав—свойство строятся для определенных кристаллографических ориентаций.

2. НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ И ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИСТЕМ В МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ

Рассмотрим некоторые системы редких металлов, исследованные на монокристаллических образцах.

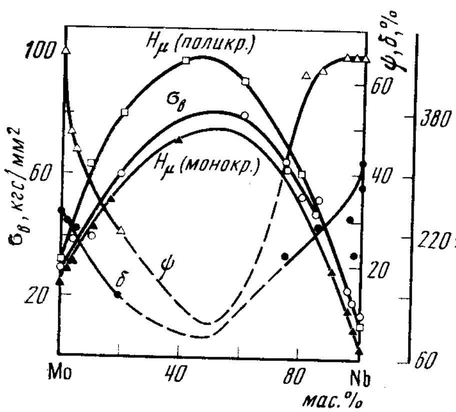
Система молибден—ниобий. Все сплавы исследованной системы выращивались с кристаллографическими ориентировками [100] и [110]. Отклонение ориентировки от заданного направления при выращивании с затравкой составляло 1—5° [130].

Тонкая структура монокристаллов сплавов со стороны молибдена характеризуется некоторым увеличением плотности дислокаций, измельчением блочной структуры и увеличением разориентировки блоков с увеличением содержания легирующего элемента.

Твердость и удельное электросопротивление монокристаллов сплавов молибден—ниобий изменяются в функции состава, как и для поликристаллических образцов, в соответствии с законом Н. С. Курнакова. Значение этих свойств возрастает по мере легирования и достигает максимальной величины при 50%-ной концентрации твердого раствора. Максимальному значению твердости и удельного электросопротивления соответствует максимальная плотность фигур травления и наибольшая разориентировка субзерен. На рис. 24 нижняя кривая показывает изменение твердости монокристаллов сплавов системы молибден—ниобий, а верхняя — этих же сплавов, полученных методом дуговой вакуумной плавки. Благодаря высокой чистоте по примесям внедрения монокристаллические образцы сплавов характеризуются меньшим значением твердости и лучшей обрабатываемостью по сравнению с соответствующими сплавами, полученными дуговой вакуумной плавкой.

Установлена существенная анизотропия механических свойств монокристаллов сплавов Mo—Nb. Наибольшую пластичность, как и в случае исходных компонентов (рис. 25) [130], имеют монокристаллы сплавов с ориентировкой [110].

Разница в значениях прочности и пластичности монокристаллов с ориентировками [100] и [110] достигает 50%. При этом для любых кристаллографических ориентировок монокристаллы сплавов молибден—ниобий проявляют заметную пластичность во всем интервале концентраций. В то же время поликристаллические сплавы молибден—ниобий технической чистоты, полученные вакуумной дуговой плавкой в области концентраций 40—60%, являются хрупкими и показывают при испытаниях на растяжение при 20° С нулевые удлинение и сужение поперечного сечения. Пластичность монокристаллов сплавов молибден—ниобий наряду с кристаллографической ориентировкой определяется уровнем содержания примесей внедрения. Более глубокая очистка этих сплавов в монокристаллическом состоянии от углерода путем специальных технологических приемов способствует дальнейшему



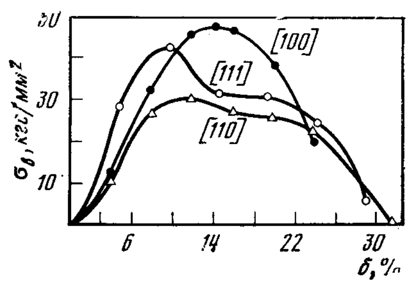


Рис. 24. Механические свойства при растяжении и микротвердость сплавов молибден — ниобий

Кристаллографическая ориентация в направлении действия нагрузки [110]

Рис. 25. Анизотропия механических свойств при растяжении монокристаллов молибдена

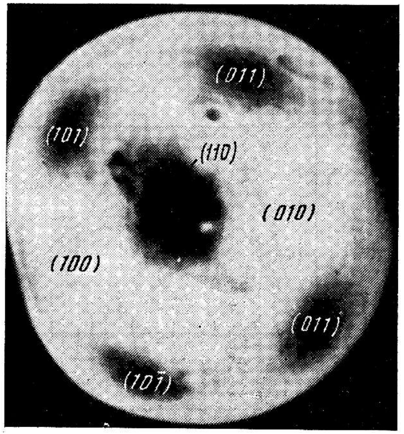
повышению их пластических свойств. Так, степень деформации до разрушения монокристалла сплава молибден—20% ниобия (кристаллографическая ориентировка [110]) после снижения содержания углерода с 0,02 до 0,005 мас.% при осадке возрастает с 20 до 60%.

Представляется интересным изучение других физических свойств системы молибден—ниобий, особенно термоэмиссионных [122]. Работа выхода монокристаллов сплавов молибден—ниобий измерялась с грани (111), которая характеризуется минимальной работой выхода и наибольшей плотностью тока в оцк металлах. Это облегчало проведение измерений и уменьшало относительную долю рассеянных электронов в экспериментальном приборе. Образцы исследовались в приборе с плоской геометрией [121] и в проекторе типа Мартина. В термоэмиссионном проекторе был исследован сплав молибдена с 42% ниобия (рис. 26). Наглядно видна анизотропия работы выхода сплава, которая имеет полное сходство с анизотропией молибдена. Четко выявляется выход направлений (110) в виде отдельных темных пятен.

Измерение термоэмиссионных токов проводилось в области температур 1350—1700 К. Для сплавов обнаружено значительное увеличение эмиссионного тока с повышением температуры.

При определении работы выхода по прямым Ричардсона оказалось, что постоянная A имеет значения выше, чем у компонентов сплава для грани (111) (табл. 2). Для ряда других сплавов значения постоянной A еще более высокие.

Результаты исследования показали, что легирование молибдена ниобием приводит к плавному, монотонному изменению работы



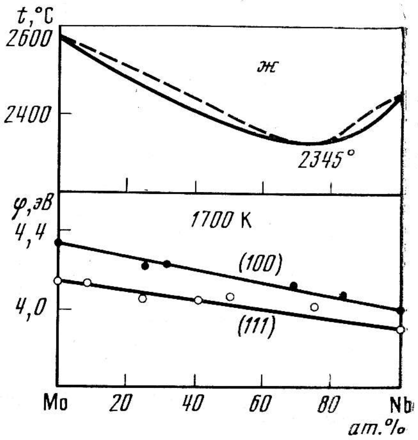


Рис. 26. Термоэмиссионное изображение сплава молибден—42% ниобия

Рис. 27. Изменение работы выхода монокристаллов сплавов системы молибден—ниобий

выхода (рис. 27), что характерно и для других твердых растворов замещения (молибден—рений, титан—гафний) [131]. Работа выхода, отражающая энергию связи электрона с металлом, изменяется монотонно в двойных равновесных твердых растворах [121]. Эта закономерность справедлива как для моно-, так и для поликристаллов. Исследование эмиссионных свойств монокристаллов сплавов в электронном проекторе качественно показало наличие значительной анизотропии работы выхода, которая, по-видимому, в сплавах не меньше, чем в исходных компонентах.

Таким образом, характер изменения работы выхода отличается от изменения других физических свойств твердых растворов и подобен характеру изменения этих свойств в системах, представляющих смеси фаз, например эвтектических.

Таблица 2

Термоэмиссионные параметры монокристаллов сплавов системы молибден—ниобий на грани (111)

Химический состав	Работа выхода, по Ричардсону, эВ	A, А/см^2·град	Эффективная работа выхода при 1650°С, эВ
Молибден	4,10	25	4,35
Молибден + 5 мас.% ниобия	4,20	560	4,05
Молибден + 42 мас.% ниобия	4,12	87	4,20
Ниобий	3,88	39	4,00

Система молибден—тантал. Структура и свойства монокристаллов сплавов молибден—тантал исследованы в работе [130]. Изменение электросопротивления при температурах 273, 77 и 4,2К и механических свойств при растяжении происходит в этой системе в соответствии с законами Курнакова, как и в системе молибден—ниобий. Однако в области составов молибден + 19 мас.% тантала и молибден + 58 мас.% тантала наблюдается хрупкий скол по плоскости (100). Методом электронной дифракции, а также измерением интенсивности x дифракционных рефлексов {200} и {220} обнаружены локальные области, в которых соотношение компонентов сплава отличается от среднего соотношения атомов во всем объеме кристалла. Хрупкое разрушение сплавов в области высоких концентраций объясняют ближним упорядочением и анизотропией упругих коэффициентов монокристаллов сплавов [132]. По нашему мнению, наряду с предполагаемым упорядочением одной из главных причин хрупкого разрушения монокристаллов молибден—тантал в области высоких концентраций являются примеси внедрения, растворимость которых в твердом состоянии уменьшается по мере увеличения концентрации твердого раствора. Возможно, что неметаллические включения в структуре сплавов, а также неоднородное распределение примесных атомов в твердом растворе создают препятствия для движения дислокаций и вызывают хрупкое разрушение по плоскости скола (100).

Система вольфрам—тантал. Металлографическим исследованием обнаружены те же закономерности в изменении тонкой структуры, которые наблюдались в системах молибден—тантал и молибден—ниобий и которые, по-видимому, справедливы для всех твердых растворов изоморфных металлов. Они заключаются в дроблении блочной структуры и увеличении угловой разориентировки блоков по мере легирования. Одновременно возрастает плотность дислокаций. По моменту закручивания во вращающемся магнитном поле была определена электропроводность монокристаллов сплавов системы вольфрам—тантал во всем интервале концентраций при температурах 293 и 4,2К [133]. Результаты измерения достаточно точно совпадают с данными теоретического расчета. Механические испытания монокристаллов сплавов вольфрам—тантал на сжатие показали хрупкое разрушение в области концентраций 10—70 мас.% тантала. Как уже отмечалось, главной причиной такого разрушения является, по нашему мнению, высокая чувствительность монокристаллов высоколегированных сплавов к примесям внедрения. Более глубокая очистка сплавов от этих примесей несомненно повысит их пластичность. Безусловный интерес представляет проверка существования ближнего порядка в тугоплавких изоморфных системах, образующих непрерывные ряды твердых растворов замещения.

Система молибден—рений. Среди сплавов тугоплавких металлов особое место занимают сплавы вольфрама и молибдена с рением, что связано с особенностями их взаимодействия и влияния

рения на физико-механические свойства этих металлов. Рений одновременно повышает прочность и пластичность вольфрама и молибдена («рениевый эффект»). Есть несколько причин, объясняющих такое явление. В конечном итоге они сводятся к нейтрализации вредного влияния примесей внедрения, а также к появлению дополнительного механизма деформации — двойникования [108, 134]. Особенности взаимодействия рения с молибденом и вольфрамом, а также находящимися в них примесями должны сказываться на деталях тонкой структуры этих сплавов.

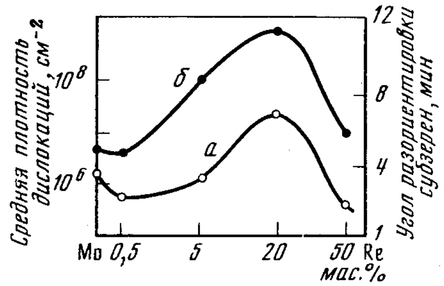


Рис. 28. Зависимость средней плотности дислокаций (*а*) и угла разориентировки блоков (*б*) монокристаллов молибден—рений от содержания рения

Характер влияния рения на тонкую структуру монокристаллов молибдена отличается от влияния изоморфных молибдену легирующих добавок — ниобия, вольфрама, тантала и др. [130]. Как отмечалось, при легировании молибдена этими элементами происходит увеличение плотности дислокаций, дробление субзерен, увеличение их угловой разориентировки. Это связано с дополнительными внутренними напряжениями, вызванными разными величинами радиусов атомов растворителя и растворенного элемента. Для непрерывных твердых растворов замещения эти изменения достигают максимальных значений в области 40—60% концентрации. Соответственно (по закону Курнакова) изменяются микротвердость, удельное электросопротивление и другие свойства.

При легировании молибдена рением (рис. 28) наблюдаются две области аномального изменения тонкой структуры. Небольшие добавки рения (0,5 мас.%) резко увеличивают размер субзерен, несколько уменьшая при этом их угловую разориентировку. Одновременно уменьшается плотность дислокаций с $2 \cdot 10^6$ до $4 \cdot 10^5$ см$^{-2}$. В дальнейшем по мере повышения содержания рения в твердом растворе происходит дробление субзерен, увеличение их угловой разориентировки и средней плотности дислокаций. При содержании рения в молибдене 20 мас.% средняя плотность дислокаций достигает $4 \cdot 10^7$ см$^{-2}$. Однако при приближении к пределу насыщения твердого раствора (47—50 мас.%) плотность дислокаций и угол разориентировки блоков вновь уменьшаются и составляют у сплава молибден—47 мас.% рения $5 \cdot 10^6$ см$^{-2}$ и 6′ соответственно.

Уменьшение плотности дислокаций и угловой разориентировки блочной структуры вблизи предела насыщения твердого раствора, по-видимому, можно объяснить увеличением силы межатомной связи и уменьшением диффузионной подвижности атомов насыщенного твердого раствора замещения. Как показали электронно-микроскопические исследования, легирование молибдена рением существенно изменяет характер распределения, количество и форму карбидных включений. В монокристалле молибдена карбиды расположены как по субграницам, так и в поле субзерен. В монокристалле сплава молибден—47 мас.% рения по субграницам карбиды не наблюдались. Они располагались равномерно в форме глобулей в пределах субзерен, причем количество их значительно уменьшалось по сравнению с исходным молибденом.

Таким образом, легирование молибдена рением приводит к равномерному распределению углерода по образцу, увеличению растворимости углерода, сфероидизации оставшейся карбидной фазы и уменьшению ее размеров и количества. Все это значительно облегчает движение дислокаций, снижает концентрацию напряжений и вероятность образования микротрещин вблизи включений.

Результаты электронно-микроскопического анализа монокристаллов молибдена и сплава молибден—47 мас.% рения подтверждаются данными авторадиографического исследования этих же образцов [135].

В интервале 1200—1600° С диффузионная подвижность углерода в сплаве молибден—47 мас.% рения превышает скорость диффузии углерода в молибдене примерно на порядок, что также приводит к возрастанию подвижности дислокаций [136].

Изменение микротвердости и удельного электросопротивления монокристаллов сплавов системы молибден—рений в области твердых растворов происходит в соответствии с законами Курнакова (рис. 29). При содержании 0,5 мас.% рения наблюдается некоторое уменьшение микротвердости и удельного электросопротивления, что, по-видимому, связано с уменьшением плотности дислокаций.

Система вольфрам—рений. Характер взаимодействия рения с вольфрамом и находящимися в нем примесями во многом аналогичен взаимодействию в системе молибден—рений. Тонкая структура монокристаллов сплавов системы вольфрам—рений исследовалась в области твердых растворов замещения методами световой микроскопии и рентгеновского топографического анализа [130]. Объектами исследования были вольфрам и сплавы вольфрам—5 мас.% рения, вольфрам—10 мас.% рения, вольфрам—25 мас.% рения с ориентацией оси роста [100]. По мере легирования происходит дробление субзерен, увеличение их угловой разориентировки. В пределах же субзерен плотность ямок травления несколько уменьшается.

В сплавах, близких к пределу растворимости (25 мас.% рения), угловая разориентировка субзерен уменьшается, как это наблю-

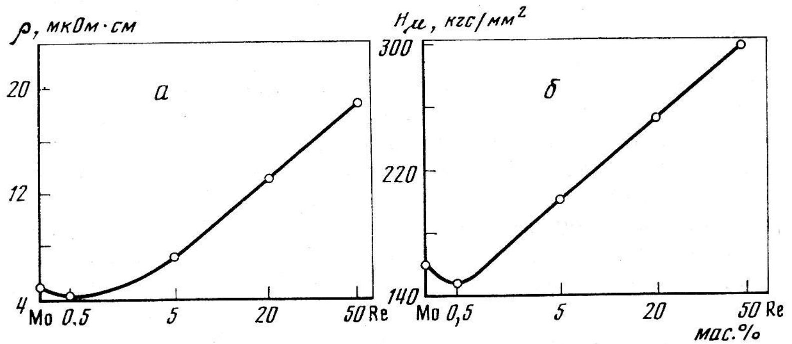


Рис. 29. Изменение удельного электросопротивления (*а*) и микротвердости (*б*) сплавов молибден—рений в области твердых растворов замещения

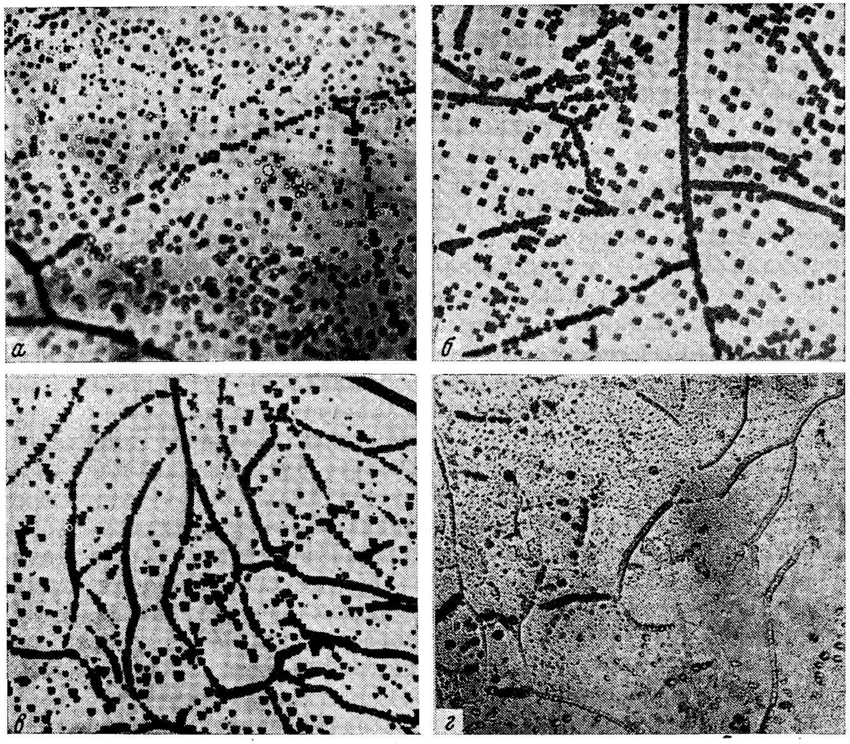


Рис. 30. Субструктура монокристаллов сплавов системы вольфрам—рений:

а — вольфрам; *б* — вольфрам—5 мас.% рения; *в* — вольфрам—10 мас.% рения; *г* — вольфрам — 25 мас.% рения

далось и в системе молибден—рений. Субграницы здесь носят четко выраженный прерывистый характер (рис. 30). Уменьшение плотности ямок травления, а также угловой разориентировки субзерен и прерывистый характер субграниц в монокристаллах сплавов, близких к пределу насыщения, можно связать с увеличением растворимости карбидной фазы и увеличением подвижности углерода, как и в системе молибден—рений. Эти эффекты в значительной мере определяют возрастание пластичности и снижение температуры перехода из хрупкого в пластичное состояние вольфрама при его легировании рением. Наряду с перечисленными действуют и другие механизмы, повышающие пластичность вольфрам-рениевых сплавов,— образование сложных окислов глобулярной формы, двойникование и др. Более глубокая очистка от примесей и получение сплавов системы вольфрам—рений в монокристаллическом состоянии увеличивают их пластичность и снижают сопротивление пластической деформации (табл. 3).

Таблица 3

Микротвердость H_{μ} сплавов системы вольфрам—рений, кгс/мм²

Химический состав	Поликристалл	Монокристалл, плоскость (100)
Вольфрам	380	330
Вольфрам—5 мас.% рения	440	315
Вольфрам—10 мас.% рения	450	320
Вольфрам—25 мас.% рения	510	420
Рений	230	240—плоскость (0001)

Система ниобий—цирконий. Сплавы ниобий—цирконий наряду с хорошей технологичностью обладают значениями критического магнитного поля до 80кГс, плотностью критического тока $4 \div 6 \cdot 10^4$ А/см² и температурой перехода в сверхпроводящее состояние 11К. Исследование их представляет интерес в первую очередь с точки зрения изучения сверхпроводящих свойств этих сплавов в высокочистом и монокристаллическом состоянии. Это позволит точнее установить влияние примесей на сверхпроводящие свойства, а также проверить влияние кристаллографической ориентации на параметры, характеризующие сверхпроводимость.

На рис. 31 представлены кривые намагничивания монокристаллических сплавов ниобий—5 мас.% циркония, отличающихся кристаллографической ориентировкой [137]. Для измеренных образцов характерно наличие некоторой анизотропии как $H_{к1}$, так и $H_{к2}$. Поля $H_{к1}$ и $H_{к2}$ для образца, имеющего осевую ориентировку [100], равны соответственно 750 и 13500Э, для [110] — 650 и 13800Э, для [111] — 350 и 14100Э. Поле $H_{к1}$ определялось путем снятия прямого и обратного хода кривой намагничивания на диамагнитном участке по отсутствию гистерезиса, поле $H_{к2}$ — по от-

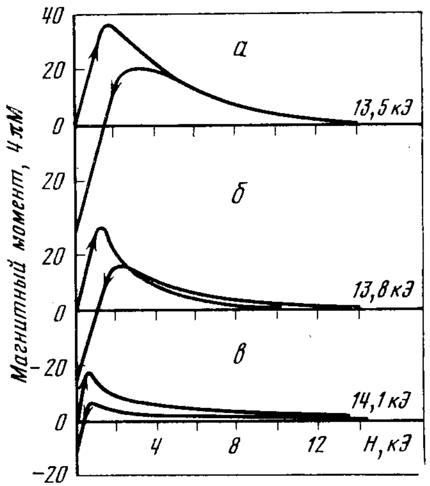


Рис. 31. Влияние кристаллографической ориентации на намагничивание монокристаллов сплавов ниобий—5 мас. % циркония

а — направление [100];
б — [110];
в — [111]

сутствию отброса гальванометра. Наиболее анизотропными оказались остаточный магнитный момент и $H_{км}$ — величина максимального «диамагнитного» момента. Эти величины находятся в прямой связи, а анизотропия их указывает на анизотропное распределение дефектов в образцах.

Интересно отметить, что наблюдаемая анизотропия критических магнитных полей $H_{к2}$ у сплавов ниобий—5 мас.% циркония аналогична анизотропии $H_{к2}$ высокочистых образцов ниобия [138, 139], т. е. величина $H_{к2}$ максимальна, когда внешнее магнитное поле параллельно [100], и минимальна, когда оно параллельно [111].

Намагничивание поликристаллического образца того же состава показало увеличение как второго критического магнитного поля (до 15300 Э), так и остаточного магнитного и максимального диамагнитного моментов, что закономерно в связи с более дефектной структурой поликристаллического образца — в этом случае свой вклад в магнитные свойства вносят границы зерен.

Аналогичные результаты были получены на монокристаллических образцах сплавов ниобия с 8,8% циркония [137].

Система медь—цинк. Эти металлы не принадлежат к редким, однако их система интересна как яркий пример плодотворности изучения сплавов цветных металлов на монокристальном уровне [141].

Исследование монокристаллов сплавов медь—цинк (α-латуни) представляло интерес с точки зрения выяснения природы зон хрупкости, которые наблюдаются для α-латуни в интервале температур 300—700° С. В различных работах по-разному излагались причины образования зон хрупкости. Высказано предположение, что наличие зон хрупкости у меди и α-латуни связано с окислением границ зерен при горячей обработке давлением [140]. Механические испытания на растяжение монокристаллов меди и α-латуни с различным содержанием цинка, проведенные в вакууме, показали отсутствие зон хрупкости во всем температурном интервале испытаний от комнатной до 700° С [141]. При этом во всех случаях наблюдалось 100%-ное сужение площади поперечного сечения.

Единственным критерием пластичности явилось удлинение. На величину пластичности монокристаллов медь—цинк оказывали влияние чистота и анизотропия. Наибольшую прочность и наименьшую пластичность показали образцы с ориентировкой [111], наименьшую прочность — с ориентировкой [110].

Таким образом, при растяжении монокристаллов меди и латуни в интервале 20—700° С тепловые зоны хрупкости отсутствуют. Как и для тугоплавких металлов, основной причиной охрупчивания являются примеси внедрения, в данном случае кислород, который присутствует в виде окислов по границам зерен поликристаллов. По-видимому, даже в состоянии высокой чистоты границы зерен поликристаллического материала могут быть причиной снижения пластичности при определенных условиях напряженного состояния (например, линейное растяжение) и в определенном интервале температур. Снижение пластичности может быть вызвано деформационным старением — выделением примесей из твердого раствора по границам зерен.

Анализ собственных экспериментальных данных, а также результаты исследований других авторов позволяют сделать следующие выводы. Физико-химические свойства монокристаллов сплавов металлических систем, как и поликристаллов, изменяются в соответствии с законами Курнакова. Однако в количественном отношении физико-механические свойства монокристаллических сплавов наряду с температурой и концентрацией определяются еще и кристаллографической ориентацией. Для монокристаллов сплавов с оцк решеткой установлена анизотропия прочности (до 30%), пластичности (50—100%), упругости и термоэмиссионных свойств (25%).

У монокристаллов сплавов — твердых растворов и соединений с тетрагональной или гексагональной решеткой — анизотропия наблюдается для более широкого круга физических свойств и при этом выражена более резко. Таким образом, в случае сплавов с монокристаллической структурой создание определенной кристаллографической ориентации может быть дополнительным способом управления свойствами.

Интересно отметить, что закономерности изменения свойств в зависимости от химического состава распространяются на характер изменения тонкой структуры. В случае изоморфных компонентов, образующих твердые растворы замещения, происходит дробление блочной структуры, увеличение угловой разориентировки блоков и средней плотности дислокаций с увеличением содержания легирующей добавки. Для непрерывных твердых растворов эти изменения достигают максимального значения в области концентраций 40—60%. Наблюдаемые в отдельных случаях отклонения от известных закономерностей изменения свойств на диаграммах состав—свойство связаны, как правило, с неравновесным структурным состоянием сплава или с влиянием третьего компонента.

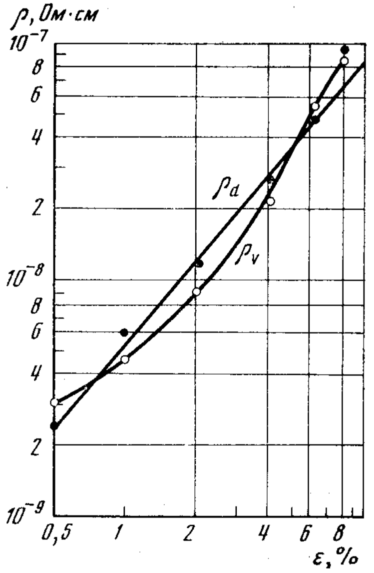


Рис. 32. Влияние пластической деформации на электросопротивление молибдена:

ρ_d — электросопротивление, обусловленное дислокациями;

ρ_v — вакансиями

Наряду с диаграммой состав—свойство важное значение имеет и диаграмма концентрация кристаллографического дефекта—свойство (в случае структурно-чувствительного свойства). При этом различного вида дефекты (субграницы разных порядков, дислокации, вакансии и т. д.) в разной степени влияют на изменение тех или иных свойств. В этой связи представляет интерес работа [172], в которой обсуждается диаграмма состояния металл—вакансия. Авторы этой работы считают, что реальный металл соответствует области диаграммы состояния, в которой в равновесии находятся твердый вакансионный раствор и 2-я фаза. При этом предполагается существование при данной температуре ненасыщенных растворов вакансий. Отмечается, что давление, а также схема напряженного состояния значительно влияют на концентрацию вакансий. При наложении растягивающих напряжений концентрация вакансий уменьшается, и наблюдается процесс выделения вакансий из твердого раствора и сегрегация их на дислокациях и границах зерен. При сжатии дефекты структуры являются источниками вакансий.

Если влияние макро- и микроструктуры на свойства металлов и сплавов изучено достаточно хорошо, то исследование влияния отдельных деталей тонкой структуры еще только начинается. Интересно в связи с этим заметить, что академик Н. Н. Семенов вводит понятие дислокационной химии.

При рассмотрении монокристаллических сплавов редких металлов мы упомянули о корреляции в изменении отдельных деталей тонкой структуры и свойств. Остановимся еще на некоторых примерах. При изучении раздельного влияния дислокаций и вакансий на электросопротивление молибдена при температуре 4,2К (рис. 32) было показано, что точечные дефекты типа вакансий и примесных атомов, находящиеся в твердом растворе, оказывают заметное влияние на электросопротивление, а линейные дефекты (дислокации) влияют на него незначительно. Анализ результатов измерения электросопротивления при 4,2К в системах с твердым

раствором переходных металлов показывает, что наибольший вклад в электросопротивление вносят элементы замещения [163].

Таким образом, управление тонкой структурой может быть эффективным способом создания сплавов с необходимыми свойствами. В связи с этим важно проводить более широкие исследования в направлении установления количественного соотношения между определенными свойствами и определенными видами кристаллографических дефектов в зависимости от изменения состава.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ТЕХНИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ И АНАЛИЗА ОБРАЗЦОВ

При построении диаграмм состояния используются некоторые эмпирические правила, позволяющие в известной степени сократить объем экспериментальной работы. Приведем некоторые примеры. Растворимость легкоплавкого металла в тугоплавком больше, чем тугоплавкого в легкоплавком [143]. Известно также, что в эвтектических системах, состоящих из тугоплавких и легкоплавких компонентов, эвтектическая точка по составу и температуре смещается к ординате легкоплавкого компонента. В двойной системе в случае неограниченной растворимости компонентов в жидком состоянии дополнительно к правилу рычага, определяющему содержание фаз в сплаве, эвтектическая или перитектическая точка и количество эвтектики могут быть найдены геометрическим методом Таммана (построением треугольника Таммана). Весьма полезным является эмпирическое уравнение Кордеса, позволяющее вычислить состав, отвечающий эвтектической точке, исходя из значений температур плавления исходных компонентов и эвтектики.

$$\frac{T_B - T_E}{T_B} : \frac{T_A - T_E}{T_A} = x_A : x_B,$$

где T_A, T_B и T_E — температуры плавления компонентов A, B и эвтектики (по шкале Кельвина), x_A и x_B — концентрация компонентов в эвтектике.

Однако это уравнение является довольно приближенным и учитывает далеко не все факторы, определяющие состав эвтектической точки. Статистический анализ металлических систем эвтектического типа привел к заключению [144], что между вычисленным и экспериментально определенным составом эвтектики имеется линейная корреляционная связь. Был вычислен коэффициент корреляции для металлических систем ($K = 0{,}86$) и найдено уравнение, позволяющее определить среднее вероятное значение действительного состава эвтектики:

$$[\bar{x}_A/\bar{x}_B] = 0{,}024 + 0{,}008\,[x_A/x_B]_{\text{выч}},$$

где $[x_A/x_B]_{\text{выч}}$ — состав эвтектики, вычисленной по уравнению Кордеса.

Хотя приведенные эмпирические правила и сокращают объем экспериментальной работы, наиболее важным, пожалуй, является совершенствование экспериментальной техники, автоматизация научных исследований.

Некоторые закономерности строения простых эвтектических диаграмм состояния рассмотрены В. М. Воздвижинским [145] и Ю. В. Ефимовым [38].

Достоверность полученных экспериментальных данных о структуре и свойствах металлических материалов (металлов, сплавов и соединений) во многом определяется чистотой и методами изготовления исходных веществ. Поэтому качество плавки редких металлов и сплавов, приготовляемых для исследования, требует особого внимания.

Одним из наиболее распространенных методов плавки тугоплавких металлов является метод дуговой плавки в вакууме или в инертной среде. В последние годы кроме плавки и отливки тугоплавких металлов в вакууме, аргоне или гелии в высокочастотных или дуговых электрических печах в лабораторных условиях широко начали применять электронно-лучевую вакуумную плавку, обеспечивающую получение тугоплавких металлов и сплавов высокой степени чистоты.

Большое значение в лабораторных исследованиях получил метод зонной электронно-лучевой вакуумной плавки. Этим методом были получены монокристаллы почти всех тугоплавких металлов, а также ряда их сплавов. В целях предотвращения загрязнения выплавляемых материалов углеродом паромасляные насосы все больше заменяются на безмасляные, сорбционные и другие откачные устройства.

В последние годы для синтеза монокристаллов тугоплавких и редких металлов, их сплавов и соединений все большее применение находит метод с применением плазменного нагрева (метод ИМЕТ АН СССР) [130].

Примеси оказывают неодинаковое влияние на свойства металлов. Поэтому при определении чистоты важно знать не только суммарное содержание примесей, но и какие примеси остаются в металлах после очистки, плавки и обработки. Особенно большое влияние оказывают на свойства тугоплавких металлов примеси внедрения — компоненты воздуха и углерод, а также случайные неметаллические включения. Для определения содержания газов в металлах применяют несколько методов — вакуумную плавку, активационный анализ, методы изотопного разбавления, инфракрасной абсорбции, масс-спектрометрический анализ. Нейтронно-активационный анализ газовых примесей в металлах и полупроводниках рассмотрен в работе [174]. Методы активационного анализа подробно изложены в работе [558].

Некоторое распространение получил сравнительно простой метод оценки чистоты металлов по измерению остаточного сопротивления в гелии, хотя он также чувствителен и к дефектам.

При исследовании взаимодействия металлов друг с другом и примесями внедрения весьма эффективным является фазовый интерметаллидный анализ, позволяющий с помощью электрохимического метода выделить из сплава промежуточную металлическую фазу и определить ее химический состав и кристаллическую решетку [146]. Большой интерес при исследовании взаимодействия тугоплавких металлов с примесями внедрения представляет минералогический анализ, однако пока он больше развит и применяется при исследовании сталей [147], чем тугоплавких металлов.

При всех методах анализа исключительное значение имеет правильный отбор проб и образцов, которые должны быть типичными для данного слитка. Неправильный, «нехарактерный» отбор проб, несмотря на какую угодно точность анализа, может в несколько раз исказить величину фактического содержания и распределения примесей.

Металлографический анализ гомогенизированных или закаленных образцов при построении фазовых диаграмм позволяет изучить изменение микроструктуры в зависимости от температуры и химического состава сплавов.

Микроскопическим анализом довольно точно удается определить протяженность гомогенных и гетерогенных областей, наличие металлических фаз в системе, величину и взаимное расположение структурных составляющих. При этом следует подчеркнуть необходимость приведения сплавов в равновесное состояние, что не всегда делается при построении фазовых диаграмм, особенно в зарубежных работах. Гомогенизацию образцов следует проводить до тех пор, пока с дальнейшим увеличением времени отжига перестают изменяться микроструктура, параметры решетки и измеряемое свойство (твердость, электросопротивление и др.). Иногда время для установления равновесия может быть очень длительным. Так, например, в системе молибден—хром истинное равновесие при 800—650° С может быть достигнуто за время от 1 года до 250 лет [148]. Изучение фазовых превращений и свойств в функции времени имеет большое значение для исследования кинетики процесса.

Наиболее достоверные результаты могут быть получены при измерении на образцах комплекса физических свойств, причем желательно, чтобы измерение свойств производилось одновременно на одних и тех же образцах [149]. При гомогенизации и другой термической обработке тугоплавких металлов очень важно следить за чистотой вакуума или инертных газов.

Для металлографического анализа высокотемпературного фазового состояния металлических систем и одновременного измерения комплекса физических свойств в лаборатории тугоплавких и редких металлов и сплавов Института металлургии им. А. А. Байкова разработана специальная установка — металловедческий комбайн. На ней можно производить не только закалку образцов с любых температур в вакууме, но и рассмотрение и фо-

тографирование в вакууме микроструктур, нагретых до высокой температуры подготовленных шлифов металлов и сплавов, а также измерение электросопротивления, твердости, теплового расширения, определение температуры плавления. При этом осуществляется непрерывная запись результатов измерения с выводами на ЭВМ. Нагрев образца производится проходящим током. Для закалки сплавов с высоких температур электроконтакты разжимаются, а образец падает в находящийся в вакууме бачок с вакуумным маслом [149].

Длительный (в течение нескольких суток) вакуумный высокотемпературный (2000—3000° С) отжиг химически активных тугоплавких металлов и сплавов с их последующей резкой закалкой в жидком или газообразном гелии представляет весьма трудную задачу. Но без ее решения данные о предельной взаимной растворимости тугоплавких металлов и их взаимодействии с неметаллами при высоких температурах являются пока не полными.

После соответствующей термообработки исследуемые образцы металлов и сплавов подвергаются микроструктурному анализу с помощью световых металломикроскопов. Качество приготовленного для этой цели металлографического шлифа определяется выбранными методами и режимами полировки и травления, которые зависят от физико-химических свойств металла или сплава.

Микроструктура однофазного поликристаллического образца, подвергнутого предварительной деформации и последующему рекристаллизационному отжигу, состоит из зерен полигональной формы. Такая форма зерен объясняется стремлением поликристалла уменьшить поверхностную энергию за счет уменьшения поверхности границ зерен. В процессе выдержки металла при достаточно высоких температурах кривизна поверхности постепенно уменьшается и приближается к прямой. В крупнокристаллических образцах можно наблюдать также сетку субграниц, которые травятся значительно слабее. При нагреве, выдержке и последующем медленном охлаждении образца субграницы выявляются более четко, что, по-видимому, связано с сегрегацией примесей. При больших увеличениях субграницы выявляются в виде отдельных ямок травления — место выхода дислокаций на поверхность кристалла.

Металлографический анализ является эффективным методом при исследовании процессов пластической деформации и рекристаллизации металлов и сплавов (выявление следов скольжения, двойников деформации и рекристаллизации, характера распределения неметаллических включений при деформации).

В последние годы получили распространение цветная и вакуумная металлография, микроскопия в поляризованном свете, инфракрасных и ультрафиолетовых лучах, электронная, ионная, нейтронная и протонная микроскопия с увеличением в 1 млн. раз, позволяющие наблюдать даже отдельные атомы и вакансии в кристаллической решетке тугоплавких металлов [26].

В световом микроскопе (предел разрушения 2000 Å) можно наблюдать следующие детали субструктуры: форму и размеры субзерна, форму и характер расположения ямок травления, а также двойников и деформационных полос. В электронном микроскопе на отражение разрешаются детали до 100 Å.

Разрешение просвечивающего электронного микроскопа может достигать 4 Å. Это не позволяет еще исследовать расположение атомов вблизи дислокаций. Разрешение может быть увеличено при использовании эффекта муара.

Ограничения в применении метода просвечивающей электронной микроскопии к исследованию дислокационной структуры металлов вызваны тем, что распределение дефектов в очень тонких фольгах иное, чем в массивных образцах: при их изготовлении часть дислокаций исчезает. В настоящее время для преодоления жестких требований к толщине образца созданы электронные микроскопы с ускоряющим напряжением 1 млн эВ [150]. Предполагается создание электронных микроскопов на 5 и 10 млн. эВ.

Сканирующий электронный микроскоп (получение изображения благодаря отражению электронного пучка от поверхности образца) занимает промежуточное положение между световой и электронной микроскопией на просвет. Основным его преимуществом является легкость приготовления образцов (практически, как и для светового микроскопа), относительная простота обслуживания и большая глубина резкости. Однако разрешающая способность его меньше, чем просвечивающего электронного микроскопа. Сканирующий электронный микроскоп эффективно может быть применен для фрактографических исследований. С помощью сканирующей электронной микроскопии нами был исследован характер нахождения кислорода и углерода в сплавах вольфрам—кислород и вольфрам — углерод (рис. 33). Как видно из рисунка, кислород в виде окислов тонкой пленкой обволакивает границы зерен, а углерод находится в виде карбидов, имеющих форму шипов и располагающихся как по границам, так и по телу зерен [151].

Для изучения поверхностного слоя кристаллов начинает все шире использоваться Оже — электронная спектрометрия [152]. Сущность метода заключается в облучении поверхности кристаллов электронами малой энергии (ниже 2000 эВ). Из возникающего при этом энергетического спектра вторичных электронов можно получить сведения об атомах элементов, присутствующих в поверхностном слое, и их количестве. Длина пробега Оже-электронов всего несколько ангстрем, так что спектр отражает атомы первого или второго слоя поверхности.

К прямым методам исследования дефектов в кристаллах относится также рентгеновская дифракционная топография [153].

Для исследования точечных дефектов — вакансий и междоузельных атомов — применяется ионный проектор [154, 155]. В настоящее время это единственный прибор, позволяющий эффективно изучать металлические объекты на атомном уровне.

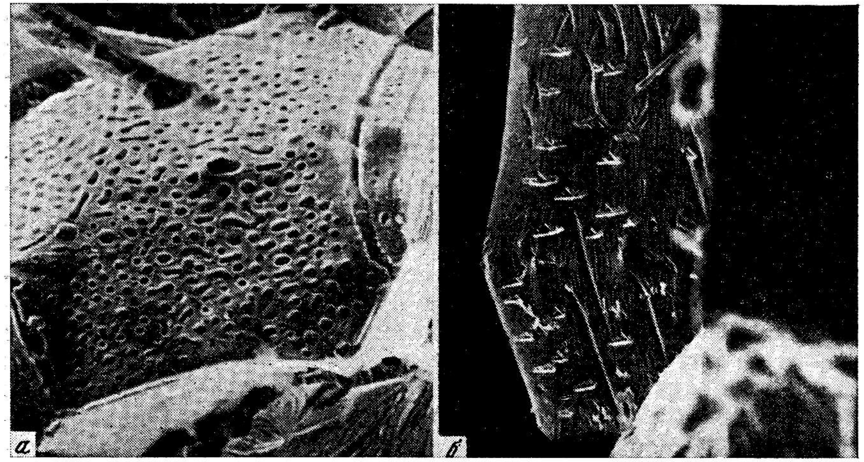


Рис. 33. Форма нахождения в вольфраме окислов и карбидов

Сканирующая электронная микроскопия, ×3000:
а — окислы, *б* — карбиды вольфрама

Благодаря большому увеличению ($10^6 - 10^7$) и большой разрешающей способности (2—3 Å) можно с помощью этого прибора наблюдать различные объекты, вплоть до атомов.

В настоящее время применение ионной микроскопии ограничено кругом металлов с сильной межатомной связью (вольфрам, молибден, платина и др.).

Весьма эффективным для исследования структуры металлов оказался так называемый теневой метод, основанный на взаимодействии направленного пучка протонов с ионами кристаллической решетки металла [175]. С помощью этого метода удалось наблюдать кристаллическую решетку молибдена, вольфрама и других металлов. «Теневой» эффект был использован для исследования дислокационной структуры в молибденовом монокристалле с помощью протонов с энергией 150 кэВ, получаемых на линейном ускорителе тяжелых ионов [176]. Было показано, что «теневой» эффект чувствителен к дислокационной структуре кристаллов.

Проектор типа Мартина применяется для исследования термоэмиссионных свойств на крупных монокристаллических образцах. Образец — сфера диаметром 5—6 мм из исследуемого металла — накаливается электронной бомбардировкой до 1500—2000K и эмитирует поток электронов, направленный радиально к флюоресцирующему экрану. Плотность эмиссионного тока на поверхности монокристаллического образца зависит от выхода кристаллографических граней. В соответствии с этим на экране наблюдается картина с различным свечением, контрастность которого отражает анизотропию эмиссионных свойств.

Научная ценность получаемых экспериментальных данных о строении и свойствах металлов и сплавов в решающей мере определяется разнообразием и качеством используемой научной аппаратуры. Промышленное производство необходимых для этого приборов организовано не во всех случаях, поэтому часто в исследованиях применяют приборы и установки собственной конструкции. В качестве примера ниже будут описаны некоторые из установок, используемых для исследования тугоплавких и редких металлов и сплавов.

Определение температур начала и конца плавления тугоплавких металлов и сплавов часто представляет большие трудности, связанные главным образом с отсутствием термопар и огнеупорной инертной керамики для температур 3000° С и выше.

Определение температур начала плавления двух самых тугоплавких металлов — вольфрама и рения — производилось «капельным» методом [157]. Началу плавления соответствует появление первой капли расплава в тонком, заранее высверленном в образце отверстии. Точность метода $\pm$ 25°. Для ориентировочного определения температуры ликвидуса в приборе можно быстро расплавлять ленточные образцы. Начинает применяться метод цветовой пирометрии [156].

Для определения линии ликвидуса при построении диаграмм состояния пока не разработано более точного метода, чем классический метод термического анализа с помощью термопар. В методику термического анализа в последние годы были внесены существенные улучшения. Термический анализ стал проводиться не только на воздухе, но и в вакууме и в инертных газах. Были разработаны методы дифференциального термического анализа на микрообразцах, которые практически исключают погрешности от тепловой инерции керамики тигля и нагревательной печи и весьма подходят для исследований сплавов редких и дорогих металлов. И, пожалуй, самое главное, взамен платинородиевой термопары Ле Шателье были разработаны новые термопары из сплавов благородных металлов, а также вольфрам-рениевые термопары, позволившие поднять «потолок» термического анализа с 1300 до 2000—2500° С и применить его для тугоплавких систем.

Необходимым элементом исследования диаграмм состояния является изучение физико-механических свойств.

Исследование физико-механических свойств химически активных тугоплавких и редких металлов в нагретом состоянии приходится проводить в вакууме или в инертном газе.

Как уже отмечалось, в настоящее время значительно расширился круг изучаемых физических свойств. В комплексе физических методов исследования диаграмм состояния не потеряли своего значения такие традиционные для физико-химического анализа методы исследования, как измерение твердости и удельного электросопротивления в функции состава сплавов. Важно подчеркнуть, что эти свойства определяются не только составом, темпера-

турой и давлением, но и структурным состоянием сплавов, а также качеством приготовления образцов, например их пористостью и т. д. Поэтому при использовании этих методик важное значение имеет получение качественных образцов и приведение их в равновесное состояние. Это требование в равной мере относится и к другим структурно-чувствительным свойствам. Хотя принципиально методики измерения электрических и механических свойств не изменились с начала их использования в физико-химическом анализе (начало XX в.), применяемая при этом в настоящее время аппаратура неузнаваемо изменилась, что привело к значительному возрастанию точности измерений, а также чувствительности этих методик, значительному расширению интервала температур и давлений, при которых происходят измерения. Методика механических испытаний при высоких температурах рассмотрена в работах [107, 158, 159]; методика измерения электрических свойств — в работе [167].

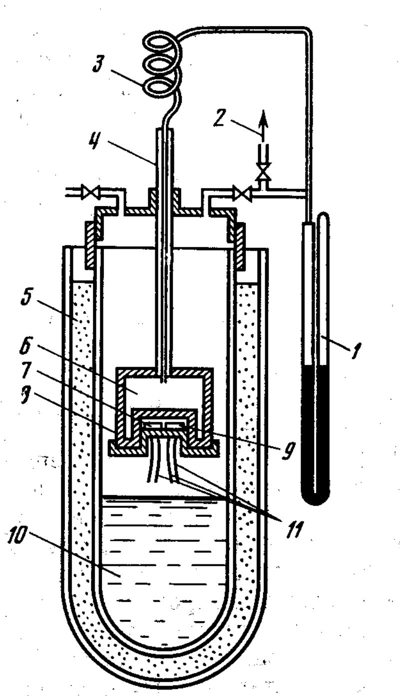
Широкое применение и развитие получил для определения границ между фазовыми областями в двойных и тройных диаграммах состояния метод микротвердости [170]. В работе [171] рассматривается применение метода микротвердости для построения конод в двухфазных объемах четверных диаграмм состояния.

Для построения диаграмм состояния используются различные конструкции вакуумных дилатометров [160, 161].

Для физико-химического анализа металлических систем, в том числе тугоплавких, с успехом может быть применен метод внутреннего трения [162]; был проведен цикл работ по исследованию внутреннего трения урана, циркония, ниобия, церия, лантана и их сплавов при различных температурах в вакууме [162].

Для исследования сверхпроводимости сплавов на основе ниобия, ванадия и других металлов используется установка [106] для определения критической температуры перехода в сверхпроводящее состояние и критической силы тока, разрушающей это состояние (рис. 34). Образцы размещаются внутри медной бомбы в катушках на медной вставке; температура изменяется при понижении уровня гелия за счет его испарения [9, 106].

Важной научной задачей является нахождение закономерностей в изменении эмиссионных свойств металлов, сплавов и соединений в зависимости от изменения их состава, кристаллической структуры и типа химической связи между атомами. На рис. 35 показана схема установки для определения работы выхода электронов тугоплавких металлов и сплавов в вакууме [121]. Работа выхода определяется классическим методом по плотности эмиссионного тока при использовании известного уравнения Ричардсона. Применение электроразрядного насоса позволяет снизить давление в системе до 10^{-9} мм рт. ст. Разработана система для создания предварительного разрежения без использования паромасляных насосов, что чрезвычайно важно при изучении поверхностных свойств металлов и сплавов.



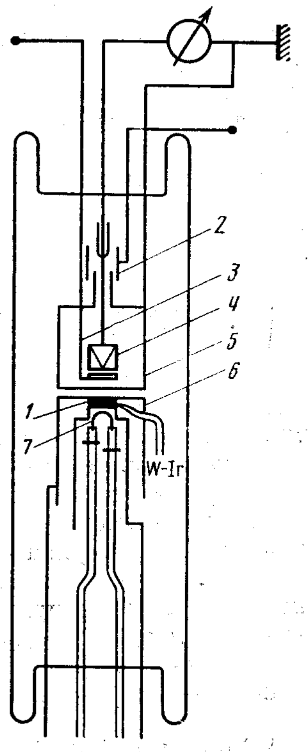


Рис. 34. Установка для определения температуры перехода в сверхпроводящее состояние и критической силы тока

1 — манометр; 2 — место присоединения к форвакуумному насосу; 3 — капилляр; 4 — подвижный шток; 5 — жидкий азот; 6 — газовый термометр; 7 — образец; 8 — измерительная катушка; 9 — компенсирующая катушка; 10 — жидкий гелий; 11 — выводы

Рис. 35. Схема прибора для определения работы выхода электронов

1 — образец; 2 — защитный цилиндр; 3 — антидинатронная диафрагма; 4 — анод-коллектор эмиттированных электронов (цилиндр Фарадея); 5 — охранный анод с калиброванным отверстием; 6 — охранный электрод катодного узла; 7 — подогреватель

Разработаны методы и созданы различные конструкции установок для измерения коэффициента вторичной электронной эмиссии [163]. Установки состоят из вакуумной системы, рабочей камеры с электронной пушкой, образцом-мишенью, коллектором для сбора электронов и системы регистрации.

На современном этапе экспериментальная техника физико-химического анализа характеризуется применением комплексных методов исследования с целью повышения достоверности результатов и вычислительной техники для ускорения сбора и обработки информации.

Тугоплавкость и высокая термодинамическая активность при повышенных температурах большинства рассматриваемых металлов требуют для построения диаграмм состояния специальных методов приготовления сплавов и исследования их свойств. Существующая на сегодняшний день экспериментальная техника практически в состоянии решить эти задачи.

Приведенными выше примерами далеко не исчерпывается комплекс физических методов исследования, применяемых для изучения диаграмм состояния.

4. МЕТОДЫ ПЛАНИРОВАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Экспериментальные методы построения диаграмм состояния, особенно многокомпонентных систем, часто бывают очень трудоемкими. Мы отмечали важную роль автоматизации в преодолении этих трудностей. Одним из путей сокращения объема экспериментальных работ является применение метода планирования эксперимента, в частности метода симплексных решеток. Как известно, состав любой q-мерной системы задается $(q-1)$-мерным симплексом [2]. При исследовании трехкомпонентных и четырехкомпонентных систем с применением метода планирования эксперимента используются двумерные (равносторонний треугольник) и трехмерные (тетраэдр) симплексные решетки с масштабными сетками, нанесенными на них точками запланированных экспериментов. Основной предпосылкой способа является условие $\sum_{i=1}^{q} x_i = 1$, где $x_i \geqslant 0$; $i = 1, \ldots, q$ [164]. Аналитическое описание поверхности на диаграммах состояния (или состав—свойство) можно представить полиномом определенной степени. Задача сводится к уточнению вида математической модели, которую необходимо строить.

Модель полного квадратичного приближения для тройной системы после соответствующего преобразования с учетом условия $\sum_{i=1}^{q} x_i = 1$ имеет вид [163]

$$y = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3.$$

Число экспериментальных точек, нанесенных на симплексную решетку и необходимых для получения той или иной математической модели, определяется по формуле $N = C_{q+n-1}^{n}$, где n — степень полинома, q — число компонентов системы. На основе запланированных экспериментов составляется матрица, включающая независимые переменные концентрации компонентов (x_1; x_2; x_3) в относительных величинах и соответствующее им свойство (y), например температура ликвидуса. После определения коэффициентов (β_1; β_2; β_3; ...) и составления модели проводится ее проверка.

На основе полученной математической модели строится геометрический образ. Таким образом, метод симплексных решеток сводится к следующим операциям.

1. Предварительный анализ характера физико-химического взаимодействия компонентов.
2. Выбор математической модели.
3. Составление матрицы планирования и проведение намеченных экспериментов.
4. Вычисление коэффициентов и построение модели.
5. Проверка адекватности модели.
6. В случае адекватной модели — определение доверительных интервалов.
7. В случае неадекватности модели — переход к получению полинома более высокой степени.
8. Получение адекватной модели и интерпретация результатов.

Методом симплексных решеток были исследованы тройные системы V—Nb—Ta, Nb—Ta—Ti, характеризующиеся непрерывной растворимостью компонентов [165]. Применение метода позволило сократить число экспериментов в два раза.

Математическое планирование эксперимента методом симплексных решеток было применено при исследовании термодинамических свойств системы никель—ниобий—вольфрам [173]. Значения избыточных парциальных свободных энергий никеля, ниобия, вольфрама, а также интегральной и избыточной интегральной свободных энергий образования сплавов описаны полиномами 2-й степени.

Однако надо отметить ограниченность применения описанного метода, предусматривающего аналитическое описание диаграмм состояния и состав—свойство непрерывными функциями. Метод эффективен для исследования однофазных систем, характеризующихся сравнительно гладкими поверхностями, и неприменим к многофазным системам с наличием экстремальных точек. В отдельных случаях метод симплексных решеток применим и к анализу сравнительно сложных систем, например эвтектических. Поверхность ликвидуса в тройной эвтектической системе представляет три пересекающиеся поверхности первичной кристаллизации. В полном соответствии с принципом непрерывности методом симплексных решеток можно описать каждую из этих поверхностей, а затем найти линии их пересечения и точку пересечения этих линий [164].

Наряду с методом симплексных решеток существуют и другие методы планирования эксперимента, которые представляют в основном теоретические разработки, не проверенные в достаточной степени экспериментально. Например, так называемое симплекс-центроидное планирование [166], план Дрепера и Лоуренса, в котором в отличие от симплексных решеток и симплекс-центроидных планов все экспериментальные точки располагаются внутри симплекса [164]. Расширение использования математи-

ческих методов физико-химического анализа неизбежно связано с применением ЭВМ.

Таким образом, учение о диаграмме состав—свойство значительно углубилось и расширилось. Наряду с диаграммами состав—свойство, давление—свойство интенсивно исследуются и такие зависимости, как кристаллографическая ориентация—свойство, концентрация кристаллографических дефектов—свойство и т. д. Рассматривается также влияние экстремальных условий на диаграмму состав—свойство. Расширились температурный диапазон и круг измеряемых физических свойств, выросла экспериментальная техника, широко применяются методы математической обработки результатов.

Все эти факторы позволят глубже познать природу фаз и разрабатывать на этой основе новые сплавы с особыми физическими свойствами.

ГЛАВА III

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

Выше мы уже отмечали, что кристаллохимические факторы позволяют в известной степени прогнозировать характер взаимодействия компонентов. Это в конечном итоге связано с тем, что кристаллохимические факторы и характер взаимодействия определяются прежде всего электронным строением компонентов и особенностями межатомной связи.

Как известно, в газах атомы (или молекулы) находятся на расстояниях, значительно превышающих их размеры. Это приводит к тому, что силы взаимодействия между ядром и электронами в данном атоме больше сил взаимодействия их с ядрами и электронами других атомов. Поэтому в газах отдельные атомы или молекулы слабо взаимодействуют между собой. Для конденсированного состояния вещества (жидкие и твердые тела) характерно значительное взаимодействие между электронами и ионами соседних атомов. Учет этого взаимодействия требует рассмотрения квантовомеханической задачи о движении единой системы всех ядер и электронов данного тела. Для приближенного решения этой задачи принимается во внимание тот факт, что в жидких и твердых телах внутренние электроны атомов незначительно изменяют свое состояние, в то время как валентные электроны уже не принадлежат определенному атому, а в большей или меньшей степени оказываются обобществленными группой атомов или всеми атомами данного тела. Твердый металл упрощенно можно представить в виде модели, состоящей из двух подсистем: кристаллической решетки из более или менее прочно связанных ионов и «газа» или «жидкости» обобществленных электронов, не локализованных около определенных ионов и достаточно свободно двигающихся в такой решетке.

1. КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ И АМОРФНЫЕ ТЕЛА

В теории твердого тела различают два типа атомных структур: в одном случае атомы расположены в пространстве хаотично; в другом — в определенном порядке. В первом случае тело является аморфным, во втором — кристаллическим. Аморфные тела

характеризуются изотропией свойств, кристаллические — однородностью, симметрией и анизотропией. Совершенный (идеальный) кристалл представляет собой бесконечную совокупность атомов, периодически расположенных в пространстве. Его можно построить путем трансляции элементарной ячейки, состоящей из нескольких атомов, на расстояния

$$b = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3,$$

где n_1, n_2, n_3 — положительные и отрицательные целые числа; a_1, a_2, a_3 — три базисных вектора решетки Бравэ кристалла, b — вектор трансляции.

Хаотическое расположение атомов свойственно жидкостям и газам. При наличии большой вязкости и сверхбыстром охлаждении можно «заморозить» материал и получить свойственную жидкому состоянию аморфную структуру в твердом теле. Аморфная структура характерна для таких веществ, как стекло, смолы, но в последние годы была получена и на металлических веществах [177]. Показано, что дифракционная картина расплавов, особенно вблизи температуры кристаллизации, близка к дифракционной картине тех же веществ в твердом состоянии [178].

Согласно современным представлениям, структура расплавленных кристаллических тел характеризуется так называемым ближним порядком в расположении атомов [179]. Ближний порядок был обнаружен и в ряде аморфных тел.

Характер строения существенно влияет на свойства вещества. Разница между аморфными и кристаллическими телами особенно резко выражается в пластических свойствах, что связано с совершенно различными механизмами пластической деформации. В аморфных телах под действием приложенных напряжений происходит вязкое течение вследствие теплового обмена атомами. Аморфные твердые тела при комнатной температуре являются хрупкими и постепенно размягчаются с ростом температуры, переходя в вязкое состояние; при этом происходит непрерывное изменение пространственного расположения атомов. В кристаллических телах пластическая деформация осуществляется по определенным кристаллографическим плоскостям и направлениям; пространственное расположение атомов не изменяется, лишь в зонах сдвига происходит искажение кристаллической решетки.

2. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ПРИРОДА МЕЖАТОМНОЙ СВЯЗИ

Кристаллические структуры любых веществ в конечном итоге определяются особенностями межатомной связи и неразрывно связаны с энергетическим состоянием электронов, осуществляющих эту связь. Кристалл представляет собой единую систему электронов и ядер. Структурными элементами кристаллической ре-

шетки в зависимости от характера межатомной связи могут атомы, положительные и отрицательные ионы, положительные ионы и электроны [180]. Можно выделить четыре группы кристаллов по типу связи.

а. Ван-дер-ваальсовская связь. Структурными элементами являются атомы или молекулы, притяжение между которыми осуществляется ван-дер-ваальсовскими силами. К этой группе относятся инертные газы, кристаллы галоидных элементов или органических соединений с решеткой, состоящей из молекул. Энергия связи здесь небольшая, порядка 1 ккал/моль.

б. Ионная связь. Кристалл состоит из положительных и отрицательных ионов, связанных кулоновским притяжением (щелочно-галоидные соединения, соли щелочноземельных металлов). Ионные кристаллы характеризуются наибольшей энергией связи (порядка 200 ккал/моль).

в. Ковалентная связь. Электронная конфигурация такая же, как в химической валентной связи (алмаз, кремний, германий). Энергия связи одного порядка с энергией ионной связи.

г. Металлическая связь. Решетка положительных ионов находится в «жидкости» практически свободных электронов. Наиболее четко металлическая связь проявляется у щелочных и благородных металлов. Энергия связи этих металлов порядка 50 ккал/моль.

Надо отметить, что реально в любой кристаллической решетке может проявляться одновременно несколько типов связи. Систему электронов в кристалле изучают методами квантовой механики. Наличие взаимодействия между электронами усложняет решение задачи об определении возможных состояний электронной подсистемы в кристаллической решетке. Поэтому для описания ряда явлений это взаимодействие не учитывается. В таком приближении электроны движутся независимо друг от друга. Задача сводится к рассмотрению движения одного электрона в кристаллической решетке положительно заряженных ионов (одноэлектронная теория).

Не останавливаясь на законах кристаллографии и способах изображения кристаллических структур, отметим, что всем кристаллам свойственна симметрия: возможные комбинации элементов симметрии в кристаллах приводят к существованию 32 кристаллических классов и 230 пространственных групп. Кристаллическая структура металлов приведена в табл. 4. В таблицу включен также перечень полиморфных металлов.

Полиморфизм под влиянием давления не учитывался, а между тем им обладает ряд металлов: висмут, сурьма, кадмий, литий, цезий, рубидий, ртуть, барий, галлий, цинк. Различная кристаллическая структура модификаций полиморфного металла приводит к наличию у одного и того же металла различных физико-механических свойств. Из-за стремления к минимуму термодинамического потенциала высокотемпературные модификации полиморфных

Таблица 4

Кристаллические структуры металлов

Металл	Модификация	Кристаллическая решетка	Постоянные решетки, кХ	
			a	*c*
Литий	—	Оцк	3,502	
Натрий	—	»	4,282	
Калий	—	»	5,333	
Рубидий	—	»	5,62 Å (при —173°C)	
Цезий	—	»	6,05 Å (при —173°C)	
Медь	—	Гцк	3,6077	
Серебро	—	»	4,0778	
Золото	—	»	4,0704	
Бериллий	—	Гпу	2,2810	3,5771
Магний	—	»	3,2028	5,1998
Кальций	α	Гцк	5,56 Å	
	β	Гпу	3,94 Å	6,44 Å
	γ	Оцк	4,38 Å	
Стронций	α	Гцк	6,0726	
	β	Гпу	4,31	7,05
	γ	Оцк	4,84	
Барий	—	Оцк	5,009	
Цинк	—	Гпу	2,6595	4,93369
Кадмий	—	»	2,9731	5,6069
Ртуть	—	Ромбоэдрическая	2,999 α=70°32′	
Скандий	α	Гпу	3,3090	5,2733
	β	Оцк	—	
Итрий	α	Гпу	3,6474	5,7306
	β	Оцк	4,11	
Лантан	α	Гпу	3,770	
	β	Гцк	5,304	12,159
	δ	Оцк	4,26	
Церий	α	Гцк	4,85	
	β	Гпу	3,68	11,92
	γ	Гцк	5,1612	
	δ	Оцк	4,11	
Празеодим	α	Гпу	3,6725	11,8354
	β	Оцк	4,13	
Неодим	α	Гпу	3,6579	11,7992
	β	Оцк	4,13	
Самарий	—	Ромбоэдрическая	8,966 α=23°13′	
Европий	—	Оцк	4,5820	

Металл	Модификация	Кристаллическая решетка	Постоянные решетки, кХ	
			a	*c*
Гадолиний	α	Гпу	3,6360	5,7826
Тербий	α	»	3,6010	5,6936
Диспрозий	—	»	3,5906	5,6475
Гольмий	—	»	3,5773	5,6158
Эрбий	—	»	3,5588	5,5874
Тулий	—	»	3,5375	5,5546
Иттербий	α	Гцк	5,4862	
	β	Оцк	4,45	
Лютеций	—	Гпу	3,5031	5,5509
Алюминий	—	Гцк	4,0414 Å	
Таллий	α	Гпу	3,4496	5,5137 Å
	β	Гцк	3,874 Å	
Титан	α	Гпу	2,9504	4,6832
	β	Оцк	3,28	
Цирконий	α	Гпу	3,223	5,123
	β	Оцк	3,6089	
Гафний	α	Гпу	3,1946	5,0511
	β	Оцк	3,50	
Олово	α	Кубическая решетка типа алмаза	6,46	
	β	Тетрагональная	5,8197	3,1749
Свинец	—	Гцк	4,9396	
Ванадий	—	Оцк	3,0338	
Ниобий	—	»	3,3007	
Тантал	—	»	3,2980	
Сурьма	—	Ромбоэдрическая	4,4979 α=57°07′	
Висмут	—	»	4,7364 α=57°14′	
Хром	—	Оцк	2,8796	
Молибден	—	»	3,1468	
Вольфрам	—	»	3,1584	
Полоний	α	Кубическая		
	β	Ромбоэдрическая		
Марганец	α	Кубическая сложная	8,894	
	β	То же	6,300	
	γ	Тетрагональная	3,767	3,533
	δ	Оцк	3,075	
Технеций	—	Гпу	2,735 Å	4,388 Å
Рений	—	»	2,7553	4,4493
Железо	α	Оцк	2,8608	
	β	»	2,8995	

Таблица 4 (окончание)

Металл	Модификация	Кристаллическая решетка	Постоянные решетки, кХ	
			a	c
	γ	Гцк	3,649	
	δ	Оцк	2,9347	
Рутений	—	Гпу	2,7003	2,2730
Осмий	—	»	2,7298	3,3104
Кобальт	α	»	2,501 Å	4,066 Å
	β	Гцк	3,548 Å	
Радий	—	»	3,7967	
Иридий	—	»	3,8312	
Никель	—	»	3,5168	
Палладий	—	»	3,8830	
Платина	—	»	3,9161	
Актиний	—	»	5,311 Å	
Торий	—	»	5,0741	
Уран	α	Орторомбическая	a=2,852 b=5,865	4,945
	β	Тетрагональная	10,52	5,57
	γ	Оцк	3,43	
Нептуний	α	Ромбическая	a=4,723 Å b=4,887 Å	6,663 Å
	β	Тетрагональная	4,897 Å	3,388 Å
	γ	Оцк	4,979 Å	
Плутоний	α	Моноклинная	a=6,1835 Å b=4,8244 Å α=101°81′	
	β	Сложная решетка типа β-урана		
	γ	Орторомбическая гранецентрированная	a=3,1603 Å b=5,7624 Å	10,141 Å
	δ	Гцк	4,6379 Å	
	μ	Тетрагональная	4,710 Å	4,489 Å
	ε	Оцк	3,638 Å	
Америций	—	Гпу	3,642 Å	11,76 Å
Гелий (твердый)	—	»	3,57	5,83

металлов всегда имеют более простые кристаллические решетки, чем низкотемпературные модификации (см. табл. 4). Но такие решетки наиболее благоприятны для перемещения атомов друг относительно друга без нарушения связи между ними. Это позволило сформулировать правило пластичности высокотемпературных модификаций полиморфных металлов [107]. Согласно этому правилу высокотемпературные модификации всех полиморфных металлов имеют кристаллическую структуру объемно-центрированного или гранецентрированного куба; благодаря этому, а также металлическому характеру связи между атомами они обладают наибольшей способностью к пластической деформации, т. е. к изменению формы и размеров без разрушения.

Кристалл представляет собой единую систему электронов и ядер. Стационарное состояние этих частиц описывается уравнением Шредингера $H\Psi = E\Psi$, где H — гамильтониан кристалла; Ψ — собственная волновая функция; E — энергия кристалла. Гамильтониан учитывает все виды энергии электронов и ядер. Электронная теория металлов вводит представление о так называемой обратной решетке, которая для каждого кристалла может быть построена с помощью векторов b_1, b_2 и b_3:

$$b_1 = [a_1a_2]/(a_1[a_2a_3]); \quad b_2 = [a_3a_1]/(a_1[a_2a_3]);$$

$$b_3 = [a_1a_2]/(a_1[a_2a_3]).$$

Векторы b_1, b_2 и b_3 образуют базис решетки, называемой обратной по отношению к исходной с базисом a_1, a_2, a_3. Объем обратной решетки связан простым соотношением с объемом исходной:

$$V_a = (a_1[a_2a_3]); \; V_b = (b_1[b_2b_3]); \; V_b = 1/V_a.$$

Вектор, определяющий узлы обратной решетки,

$$b = n_1b_1 + n_2b_2 + n_3b_3,$$

где n_1, n_2, n_3 — целые числа.

Представление об обратной решетке очено важно в связи с представлением о K-пространстве или пространстве импульсов p, определяющих энергетическое состояние электрона в периодическом поле кристаллической решетки. Энергия электрона является периодической функцией волнового вектора (или квазиимпульса):

$$E\,(k + 2\pi b) = E\,(K) \quad \text{или} \quad E\,(p + 2\pi\hbar b) = E\,(p).$$

Если в K-пространстве или в пространстве импульсов p построить обратную решетку, то их можно разбить на области (называемые зонами Бриллюэна), ограничивающие допустимые и запрещенные энергетические состояния электрона. Кубической решетке кристалла соответствует кубическая обратная решетка. Простой кубической решетке соответствует зона Бриллюэна в K-пространстве кубической формы с объемом $8\pi^3/a^3$. Для объемно-центрированной и гранецентрированной кубических решеток ячейки обратных решеток являются соответственно гране- и объемно-центрированными. Таким образом, форма и характер зон Бриллюэна обусловлены кристаллической структурой и могут быть определены на основании рассмотрения взаимодействия

электронных волн с атомными плоскостями решетки (отражения Вульфа—Брэгга). Поэтому в K-пространстве первая зона Бриллюэна для оцк решетки — ромбический додекаэдр, что соответствует отражению электронных волн от плоскости (110); для гцк решетки первая зона Бриллюэна ограничена плоскостями октаэдра и куба, отвечающих отражению от плоскостей (111) и (220) (рис. 36). Зоны высших порядков сложны и их трудно использовать в каких-либо вычислениях [181].

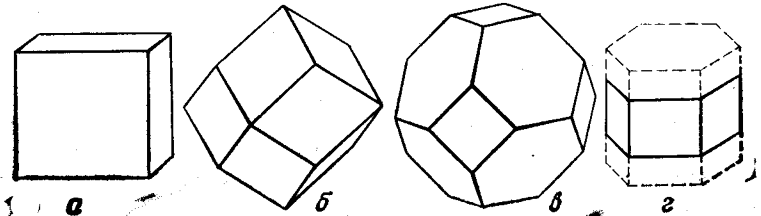


Рис. 36. Зоны Бриллюэна (первые) для некоторых решеток металлов

а — простая кубическая решетка; *б* — оцк; *в* — гцк, *г* — гпу решетка

Как известно, характер заполнения энергетических зон оказывает решающее влияние на свойства твердого тела. В твердых телах возможны два принципиально различных случая заполнения зон: 1) состояния в зоне Бриллюэна при температуре абсолютного нуля все заполнены электронами, 2) электроны заполняют лишь часть зоны, соответствующую меньшим энергиям и отделенную от незанятой части некоторой поверхностью в K-пространстве (поверхностью Ферми), на которой энергия электронов равна так называемой энергии Ферми.

В первом случае в зависимости от ширины запрещенной зоны тело может быть полупроводником или диэлектриком, во втором случае — металлом. Каждому металлу свойственна определенная форма поверхности Ферми.

Хотя система состоит из очень большого числа электронов, кинетическая энергия которых изменяется от 0 до E_F (энергия Ферми), все электронные свойства твердого тела определяются в основном электронами, находящимися вблизи поверхности Ферми и заполняющими интервал энергии порядка kT. Остальные электроны практически инертны, так же как и те, которые находятся в связанном состоянии в замкнутых оболочках металлических ионов [182].

Для системы свободных электронов поверхность Ферми представляет собой просто сферу в пространстве импульсов с радиусом

$$R = (3\pi^2 n)^{1/3},$$

где n — электронная концентрация.

Соответственно уровень Ферми определяется выражением

$$E_F = \frac{1}{2}(3\pi^2)^{2/3}\frac{\hbar^2}{m}n^{2/3}.$$

Модель свободных электронов позволяет с помощью статистики Ферми вычислить теплоемкость или плотность состояний, характеризующие электроны проводимости [6].

Следующим приближением является зонная модель почти свободных электронов, учитывающая влияние на энергетическое состояние электрона периодического поля кристаллической решетки. Из этой модели следует, что энергетический спектр электронов не непрерывен; существуют запрещенные энергетические зоны, образование которых, как отмечалось, связано с отражениями Вульфа—Брэгга, а энергия электронов является функцией квазиимпульса. В пределах зоны Бриллюэна электроны ведут себя как почти свободные частицы (взаимодействие с ионами решетки слабое). Электрон-электронным взаимодействием в модели почти свободных электронов пренебрегают.

В периодическом поле кристаллической решетки в случае незаполненной зоны поверхность Ферми будет сферической или почти сферической. С увеличением числа электронов и приближением поверхности Ферми к границам зоны Бриллюэна ее форма искажается. При этом изоэнергетические поверхности всегда пересекают границу зоны Бриллюэна под прямым углом. Момент приближения поверхности Ферми к границам зоны Бриллюэна соответствует резкому возрастанию плотности энергетических уровней и пику на $N(E)$-кривой. В теории свободных электронов кинетическая энергия электрона и его волновое число K связаны простым соотношением

$$E = h^2K^2/8\pi^2m.$$

Влияние периодического поля усложняет эту связь и делает ее зависящей от направления K. В общем случае направление движения электрона в K-пространстве будет перпендикулярно поверхности Ферми в точке, соответствующей рассматриваемому энергетическому состоянию. Состояние электронов в кристаллической решетке определяется функциями Блоха. Волновая функция электрона в решетке имеет вид

$$\Psi_K(x) = \exp(iKx)U_K(x).$$

Модель почти свободных электронов является основой для понимания электромагнитных свойств металлов и их связи с поверхностями Ферми. На представлениях этой модели основан теоретический метод построения поверхностей Ферми и исследование свойств металлов—метод псевдопотенциалов, успешно развиваемый в последнее время Гаррисоном применительно к простым металлам, как к щелочным, так и к поливалентным. Исследование поверхности Ферми этих металлов показало, что все они близки

к сфере, т. е. так же как и в модели свободных электронов. Причина незначительного действия периодического поля кристалла на электроны заключается в том, что они испытывают отталкивание от ионов благодаря экранирующему действию внутренних электронов [183]. Допущение, что поверхности Ферми простых металлов имеют форму, близкую к сфере, хорошо оправдывается при расчете электромагнитных свойств. Однако оно не применимо при расчете упругих констант. Теория упругих констант была основана на представлении о наличии небольших сферических эллипсоидальных «карманов» на различных плоскостях зоны Бриллюэна [184].

Наряду с приближением слабой связи при расчете зонной структуры используется метод сильной связи, учитывающий влияние электронной структуры атома на движение электрона в периодическом поле. Допускается, что движение электрона полностью определяется волновой функцией атомов. Метод применим в случае, когда электрон сильно связан с атомом, как d-электроны в переходных металлах, и неприменим для s-электронов. Электронные состояния переходных металлов на поверхности Ферми распадаются на две группы, одна из которых относится к s-, другая — к d-состояниям, s-зоны перекрываются с d-зонами и частично захватывают из них электроны.

Метод ортогонализированных плоских волн является комбинацией приближений сильной и слабой связи. В промежутках между ионами за волновую функцию электрона принимается волновая функция свободных электронов $e^{i\mathbf{kr}}$; вблизи ионов волновая функция электронов близка к атомной волновой функции. Метод ортогонализированных волн применим как к простым, так и к переходным металлам.

Экспериментальное построение поверхностей Ферми основано на изучении электромагнитных свойств металлов. Поведение валентных электронов во внешнем поле определяется двумя факторами: наличием правильной кристаллической решетки и рассеянием электронов примесями, дефектами (вакансии, дислокации, дефекты упаковки, двойники) и тепловыми колебаниями решетки (фононное рассеяние). Взаимодействие электронов с фононами и дефектами решетки подробно рассматривается в работе [185]. Во всех расчетах рассеиваемый электрон рассматривается свободным и сечение рассеяния зависит от области действия потенциала, связанного с дефектом. Рассеяние электронов на примесях и дефектах становится весьма существенным при низких температурах. Отмечается небольшой радиус их рассеяния на дислокациях, которые рассматриваются как жесткий цилиндр с радиусом, составляющим несколько процентов от длины вектора Бюргерса [185].

Рассеяние электронов на двойниках, границах зерен или субзерен весьма значительно и зависит от угла разориентировки.

В связи с сильным рассеянием электронов проводимости на примесях и дефектах кристаллической решетки при экспериментальном изучении поверхностей Ферми используются монокри-

сталлы высокой чистоты и совершенной структуры, в которых электроны при низких температурах проходят значительные расстояния между двумя столкновениями с примесями или дефектами (длина свободного пробега электрона). Двигаясь в магнитном поле по орбитам в плоскостях, перпендикулярных его направлению, электрон должен завершить один виток, прежде чем рассеяться, т. е. провзаимодействовать со всеми кристаллографическими направлениями, лежащими в данной плоскости.

Для построения поверхностей Ферми одним из распространенных является метод магнетосопротивления, который заключается в нахождении всевозможных траекторий движения электронов на этой поверхности [186]. Насыщение величины магнетосопротивления связывается с наличием закрытых (замкнутых) траекторий, а квадратичная зависимость ее от напряженности магнитного поля — с открытыми траекториями [186]. В работе [187] была изучена анизотропия магнетосопротивления вольфрама в эффективных полях до $4 \cdot 10^8$ Э. Результаты измерения соответствуют существующей модели поверхности Ферми для вольфрама. Метод магнетосопротивления был использован также при построении поверхности Ферми для меди и других металлов.

Одним из способов определения поверхности Ферми является исследование поглощения звуковых волн в металле в присутствии магнитного поля. Если диаметр электронной орбиты в магнитном поле будет равен целому числу полуволн, то наблюдается флуктуация поглощения. Таким образом, размер электронной орбиты и контур поверхности Ферми могут быть определены по длине поглощаемой звуковой волны. Наиболее полную и точную информацию о геометрии поверхности Ферми дает изучение эффекта де Гааза-ван-Альфена. По периодам колебаний магнитной восприимчивости при изменении напряженности магнитного поля определяют площади орбит электронов и, следовательно, изоэнергетические кривые в пространстве импульсов. Следует указать также на циклотронный резонанс (резонанс Азбеля — Канера).

Подробное описание всех теоретических и экспериментальных методов построения поверхностей Ферми выходит за рамки настоящей монографии. Все эти методы могут быть классифицированы следующим образом: теоретические — метод псевдопотенциала, метод присоединенных плоских волн и метод ортогонализированных плоских волн; экспериментальные — гальваномагнитные измерения (магнетосопротивление, эффект Холла́), резонансные (метод де Гааза-ван-Альфена, циклотронный резонанс, акустический резонанс), метод определения скин-эффекта.

Упомянем еще один метод исследования формы поверхности Ферми, не требующий применения магнитного поля и низких температур [188]. Сущность его заключается в том, что металл облучается позитронами, которые, двигаясь в металле, уменьшают свою скорость и аннигилируют со свободными электронами. В результате аннигиляции позитрон и электрон превращаются в два

γ-кванта, разлетающихся в разные стороны. Метод основан на определении углов разлета γ-квантов, образующихся в результате аннигиляции позитронов со многими электронами, для которых волновые векторы лежат в области K-пространства, ограниченного поверхностью Ферми. γ-кванты разлетаются от металлического образца в пределах некоторой области углов; поперечное сечение области разлета будет давать изображение некоторой проекции поверхности Ферми. Изменяя ориентацию монокристалла, можно найти различные проекции поверхности Ферми и восстановить ее форму. Этот метод был применен для определения поверхности Ферми для меди и дал хорошее согласие с результатами магнитоакустического метода.

В настоящее время поверхности Ферми изучены более чем для 30 металлов. На рис. 37 они приводятся для некоторых простых и переходных металлов, а также для соединения $MgZn_2$. Как видно, для меди (то же для золота и серебра), являющейся простым одновалентным металлом с гцк решеткой, характерна открытая и симметричная форма поверхности Ферми (пустые шары, соединенные горловинами). Подобная форма свидетельствует о типичной для истинных металлов коллективизации валентных электронов. Такие металлы пластичны и прекрасно проводят тепло и электричество. Металлы групп VA и VIA с оцк решеткой и рений имеют сложные закрытые несимметричные поверхности Ферми, располагающиеся в различных зонах. По-видимому, у них какая-то часть электронов ковалентно связана с ионами, что и отражается на свойствах.

Поверхность Ферми для молибдена была определена Ломером [189], а затем подтверждена теоретическими расчетами и данными эффекта де Гааза-ван-Альфена. Для вольфрама она исследовалась в работах [190—192]. Предложена модель для металлов группы VIA (рис. 37, *в*), имеющих замкнутую Ферми-поверхность сложной формы [189]. Детали поверхности Ферми для металлов группы VIA до конца не ясны.

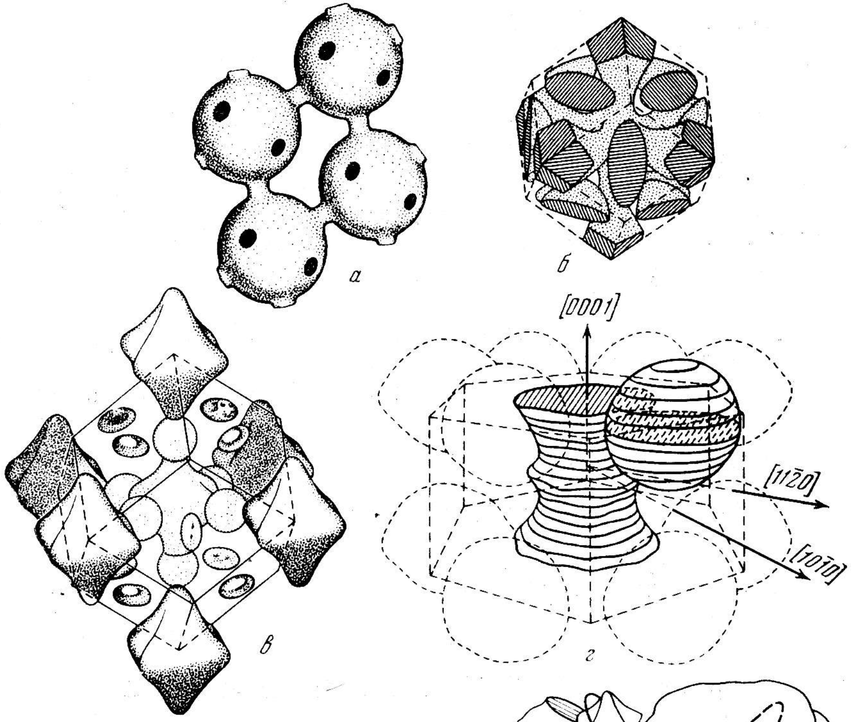
В работе [554] рассмотрены представления о корреляции кристаллических структур и электронного строения металлических фаз. Особое внимание уделяется связи типичных кристаллических структур чистых металлов (гцк, оцк, гпу) и металлических соединений с симметрией электронных орбиталей образующих их атомов.

Рассмотрим связь некоторых физических свойств металлов с топологией поверхности Ферми (размеры, форма, плотность состояний). Например, если эта поверхность представляет сферу, то электропроводность

$$\sigma = 4\pi R^2 = 4\pi\,(3\pi^2 n)^{2/3},$$

где n — электронная концентрация.

Из известного соотношения Видемана—Франца может быть рассчитана и теплопроводность. Плотность состояний вблизи уро-



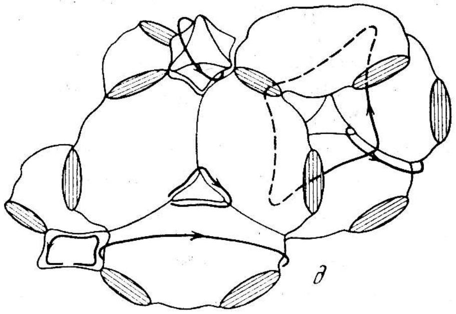


Рис. 37. Поверхности Ферми

а — медь;
б — металлы VA группы (ванадий, ниобий, тантал);
в — металлы VIA группы (хром, молибден, вольфрам);
г — рений;
д — соединение $MgZn_2$

вня Ферми непосредственно измеряется по электронному вкладу в теплоемкость:

$$C_{эл} = \frac{1}{3}\pi^2 k^2 T N(E_F) = \gamma T,$$

где $C_{эл}$ — электронная теплоемкость, K — постоянная Больцмана, $N\ (E_F)$ — плотность состояний на поверхности Ферми, γ можно определять при низких температурах, когда решеточная теплоемкость спадает пропорционально T^3.

Атомная парамагнитная восприимчивость электронов проводимости в первом приближении определяется из следующего со-

отношения:

$$x_A = 2L\mu_B^2 N(E),$$

где L — число Авогадро, μ_B — магнетон Бора, $N(E)$ — плотность состояний на поверхности Ферми.

Согласно теории Бардина—Купера—Шриффера справедливо соотношение между температурой перехода в сверхпроводящее состояние и плотностью состояний на поверхности Ферми

$$T_c = 0{,}855\,\theta_D \exp[-1/N(E)\,V],$$

где θ_D — дебаевская температура, V — параметр электрон-фононного взаимодействия [116].

Плотность состояний связана со средней групповой скоростью на поверхности Ферми

$$N(E_F) = \sigma/4\pi\hbar V_F.$$

По плотности состояний можно найти эффективную массу электрона m^*:

$$N(E_F) = \frac{n3m^*}{\hbar^2}\left(\frac{1}{3\pi^2 n}\right)^{2/3}.$$

3. КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ДЕФЕКТЫ

Выше мы рассмотрели кристаллическую структуру металлов, исходя из абсолютно правильного расположения атомов в пространстве. Однако, как известно, в реальных кристаллических телах много различного рода дефектов, оказывающих значительное влияние как на кинетику протекания физико-химических процессов, так и на физические (структурно-чувствительные) свойства. Вид и концентрация кристаллографических дефектов могут оказать значительное влияние на характер диаграммы состав—свойство. К сожалению, по этому вопросу для металлов в литературе имеется мало систематических данных. Данные о дефектах кристаллических структур мы приводим в качестве справочного материала, учитывая большое количество литературы по этому вопросу. Обычно различают точечные, линейные и двумерные дефекты [193—195].

Точечные дефекты можно разделить на энергетические (фононы, возбужденные атомы, избыточные электроны, дырки, экситоны) и атомные (вакансии, дефекты по Шоттки и по Френкелю, междоузельные атомы) [193, 194]. Такие дефекты принято называть еще «равновесными», так как они находятся в термодинамическом равновесии с кристаллической решеткой. Равновесная концентрация дефектов при данной температуре определяется изменением свободной энергии при их образовании. В кристалле, содержащем N атомных узлов, количество вакансий подчиняется следующему

закону:

$$n = N \exp(-E_v/kT),$$

где E_v — энергия флуктуации [193].

В кристаллической решетке далеко не всегда реализуется равновесная концентрация точечных дефектов [193]. Это определяется прежде всего скоростью установления равновесных условий.

Вакансии, междоузельные атомы и другие дефекты могут образовываться при взаимодействии фононов с решеткой, т. е. в результате тепловых колебаний атомов кристаллической решетки. Другим источником возникновения вакансий и междоузельных атомов может быть облучение кристаллического тела частицами высокой энергии (рентгеновскими и γ-лучами, электронами, протонами, атомами, ионами и т. д.). Количество возникающих при этом дефектов определяется природой кристалла и бомбардирующих частиц. Высокая концентрация вакансий наблюдалась при лазерном облучении металлов [196]. При взаимодействии частиц высокой энергии с кристаллическими телами происходит [193, 197—199] ионизация, возникновение атомов, смещенных со своих мест в результате упругих столкновений, и возникновение продуктов деления и термических пиков.

Вакансии и междоузельные атомы возникают также в результате пластической деформации, термической обработки и загрязнения металла или другого кристаллического вещества примесями. При пластической деформации точечные дефекты могут образовываться в результате перемещения и взаимодействия дислокаций. В литературе рассматривается несколько подобных механизмов образования точечных дефектов [193—195]. Так, в результате аннигиляции двух краевых дислокаций противоположного знака, находящихся на атомных плоскостях, расположенных через одну, образуется ряд вакансий. Вследствие теплового возбуждения эти ряды могут распадаться на отдельные дефекты (преобладают дивакансии и более крупные комплексы). Если краевые дислокации выходят на одну и ту же кристаллическую плоскость, при их встречном движении возникает ряд междоузельных атомов. Точечные дефекты образуются также при закалке металлов и сплавов, хотя концентрация возникающих при этом дефектов ниже их равновесной концентрации при температуре закалки. Причина этого — взаимодействие вакансий с дислокациями [193]. При закалке металлов возникают только вакансии и их комплексы и нет междоузельных атомов. Концентрация вакансий сравнительно мала, так как она мала вблизи точки плавления. Значительно большую концентрацию вакансий можно получить при пластической деформации. Максимальное число дефектов и междоузельных атомов независимо от температуры возникает при облучении. Энергия образования вакансий равна энергии решетки твердого тела в расчете на один атом (при условии, что перераспределение

электронов и атомов вблизи вакансии отсутствует) [193]. В первом приближении она рассматривается как результат разрыва Z-связей и восстановления $Z/2$-связей при возвращении смещенного атома на поверхность, т. е. приближенно равна теплоте сублимации:

$$E_F = E_\infty - E_e,$$

где E_F — энергия образования вакансии, E_∞ — энергия, необходимая для удаления атома из кристалла в бесконечность, E_e — энергия, необходимая для возвращения атома на поверхность.

В действительности для металлических и ионных кристаллов энергии образования вакансий меньше теплоты сублимации. Существуют и более строгие квантовомеханические расчеты [193].

Один из методов экспериментальной оценки величины энергии образования вакансий и энергии активации движения вакансий основан на измерении электросопротивления и ионной подвижности. В металлах энергия образования вакансий и их подвижность, как правило, определяются измерением электросопротивления закаленных и отожженных образцов. Энергия образования вакансий вычисляется по углу наклона прямой:

$$\Delta\rho = \rho_0 \exp(-E/kT_{\text{зак}}),$$

где $\Delta\rho$ — прирост электросопротивления, $T_{\text{зак}}$ — температура закалки.

Для многих металлов эта энергия составляет 1—2 эВ. Подробно методы определения энергии возникновения и подвижности вакансий изложены в работе [193]. Для тугоплавких металлов с оцк решеткой характерна максимальная энергия образования вакансий и высокая их подвижность. При высокой скорости охлаждения металла создаются избыточные для данной температуры вакансии, которые при отжиге могут аннигилировать на свободных поверхностях или взаимодействовать одна с другой, образуя скопления с низкой энергией [197, 200], особенно при низких температурах и высокой концентрации избыточных вакансий. Уменьшение суммарной поверхности вакансий и соответствующий выигрыш в поверхностной энергии обеспечивает устойчивость дивакансии. Энергия образования дивакансии равна удвоенной энергии образования моновакансии минус энергия связи дивакансии [193]:

$$E_F^{(2)} = 2E_F - B_2.$$

По данным разных авторов, энергия связи дивакансий в металлах колеблется в пределах 0,1—0,3 эВ [193, 197].

При закалке с высоких температур вакансии могут образовывать и более крупные стабильные скопления, так называемые диски вакансий диаметром 100—300 Å, из которых могут возникать дислокации.

Вакансии взаимодействуют и с атомами примесей. Если энергия связи между ними положительна, то часть вакансий связывается с атомами примеси, образуя гетерогенные комплексы [193], которые могут перемещаться по кристаллической решетке.

Существующие методы исследования точечных дефектов в металлах и сплавах можно разбить на прямые и косвенные. К прямым относятся методы непосредственного наблюдения точечных дефектов с помощью ионного проектора [201].

Присутствие точечных дефектов может значительно отражаться и на механических свойствах металлов и сплавов. Согласно современным дислокационным представлениям, взаимодействие между точечными дефектами и дислокациями сказывается на движении дислокаций и приводит к изменению предела текучести и упрочнению кристалла.

К линейным дефектам кристаллической решетки относятся дислокации, которые оказывают большое влияние на физические свойства веществ. Отсутствие корреляции между энергией связи атомов и прочностью кристаллов объясняется наличием дислокаций в кристаллической решетке. Дислокациями в значительной мере определяются не только пластические, но и многие другие свойства кристаллов [195]: скорость роста, электрические свойства полупроводников, сверхпроводящие свойства и др. Впервые представления о дислокациях в кристаллах были даны в 1934 г. Тейлором, Орованом и Поляни [202] при объяснении ими атомного механизма скольжения. С тех пор исследованию дислокаций было посвящено большое число теоретических и экспериментальных работ. Прежде всего следует упомянуть фундаментальные монографии по теории дислокаций Рида, Коттрелла, Фриделя, Одинга [195, 202—204].

Различают краевые (линейные) и винтовые дислокации. В реальных кристаллах чаще встречаются дислокации смешанного характера. Термины «винтовая» и «линейная» могут относиться не ко всей дислокации, а к отдельным ее участкам. Наиболее важной характеристикой дислокации является вектор Бюргерса [202]. Независимо от положения линии дислокации он всегда имеет постоянную величину. В случае краевой дислокации вектор перпендикулярен к линии дислокации, при винтовой — параллелен ей. В общем случае, когда дислокация носит смешанный характер, линия дислокации лежит под некоторым углом к вектору Бюргерса. В совершенном кристалле вектор Бюргерса является вектором трансляции решетки. Дислокационные линии могут оканчиваться на поверхности кристалла или на границах зерен, но не внутри кристалла. Дислокации всегда образуют замкнутые петли или ветви на других дислокациях.

Дислокации называются полными или совершенными, если их векторы Бюргерса можно разложить по базисным векторам решетки. В противном случае соответствующие дислокации называются неполными или несовершенными. Различают также большие, или супердислокации (вектор Бюргерса больше вектора решетки), единичные дислокации (вектор Бюргерса равен вектору решетки)

и частичные, которые всегда несовершенны (вектор Бюргерса меньше вектора решетки). Под действием приложенных напряжений дислокации взаимодействуют одна с другой, с вакансиями и примесями внедрения [195, 202]. В случае краевой дислокации критическое напряжение, необходимое для начала движения дислокации в совершенной решетке (напряжение Пайерлса—Набарро), определяется уравнением:

$$\tau_{PN} = \frac{2G}{1-\nu}\exp\left(-\frac{4\pi\varepsilon_\nu}{b}\right),$$

где G — модуль сдвига; b — вектор Бюргерса; ν — коэффициент Пуассона, $\varepsilon_\nu = a/2\ (1 - \nu)$ (а — параметр решетки).

Дислокации образуются в процессе роста кристаллов и их пластической деформации. Энергия их образования составляет 10—100 эВ [197]. Несмотря на большую энергию образования, плотность дислокаций в выращиваемых металлических кристаллах составляет не менее 10^4 см$^{-2}$.

К двумерным (поверхностным) дефектам относятся нерегулярные поверхности кристаллов, поля дислокаций, дефекты упаковки. Своеобразным дефектом является так называемая свободная поверхность кристалла. Ее дефектность заключается в том, что здесь нарушается непрерывность решетки и происходит непрерывный обмен атомами с окружающей средой. Кроме того, поверхности кристаллов вообще далеки от идеального строения. Различного рода нарушения могут распространяться с поверхности в глубь кристалла на несколько сот межатомных расстояний.

Поверхностные атомы химически активны, вследствие чего свободная поверхность покрывается адсорбированным слоем. Такие дефекты могут влиять на электрические свойства полупроводниковых кристаллов. В случае металлических или ионных кристаллов они существенно влияют на механические свойства. Поверхностные дефекты находятся и внутри кристалла.

Кристалл состоит из мозаики слегка разориентированных областей (субзерен, или блоков). Ориентация кристалла в пределах блока постоянна. От блока к блоку она несколько изменяется. В зависимости от угла разориентировки различают блоки разных порядков. На границах блоков образуются области с неправильным расположением атомов, так называемые малоугловые границы. Их можно представить как поля дислокаций; они также относятся к поверхностным дефектам кристалла. Чем больше угол разориентировки блоков, тем выше плотность дислокаций на субграницах, которые образуются уже в процессе роста кристаллов.

Вследствие существования поля напряжений вокруг дислокаций, последние взаимодействуют одна с другой, стремясь к такому перераспределению в объеме, которое уменьшило бы упругую потенциальную энергию кристаллической решетки. При этом в процессе отжига образуются так называемые стенки дислокаций, или

границы субзерен полигональной формы. В обоих упомянутых случаях угол разориентировки определяется формулой

$$\theta = b/d,$$

где b — вектор Бюргерса (за его величину может быть принят трансляционный вектор решетки); d — расстояние между дислокациями.

Поверхностным дефектом является также дефект упаковки. Это локальная область кристалла, в которой нарушена правильная последовательность укладки атомов. Дефекты упаковки не могут быть в плоскостях с последовательностью укладки ABABAB... в оцк и гцк решетках, так как в данном случае есть только одна возможность укладки слоя A, опирающегося на слой B. Однако при укладке ABCABC имеются два возможных равноценных положения атомов слоя, следующего за плотноупакованным слоем A. Атомы последующего слоя можно уложить как в положения B, так и в положения C. Плотноупакованная структура не может иметь соседних атомных плоскостей, находящихся в одинаковых позициях, т. е. AA, BB и CC. В гцк решетках возможны два типа дефектов упаковки — внутренний и внешний. В первом случае нарушение в последовательности укладки атомов возникает в результате удаления части слоя C. Плоскости выше и ниже плоскости дефекта изгибаются в направлении дефекта. Во втором случае (внешний дефект упаковки) вводится лишний слой, который не вписывается в укладку решетки ни выше, ни ниже плоскости дефекта. Вместо чередования ABCABC... возникает чередование слоев ABCABACABCA... Дефекты упаковки характеризуются энергией, отнесенной к единице площади и называемой энергией дефекта упаковки. Внешний дефект упаковки имеет более высокую энергию, чем внутренний.

4. ОСНОВНЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Рассмотрим физические свойства редких металлов, наиболее важные с точки зрения применения их в новых областях техники в качестве особо жаропрочных сплавов, а также сплавов с особыми физическими свойствами.

Плотность элементов, как известно, является сложной периодической функцией атомного номера. Как видно из табл. 5, самым легким тугоплавким металлом является титан (4,5 г/см^3). Большинство же тугоплавких металлов имеет плотность больше 10 г/см^3 и относится к категории тяжелых (вольфрам, молибден, рений, тантал, осмий и др.). Самый тяжелый металл — осмий, его плотность равна 22,5 г/см^3. Из редкоземельных металлов самыми легкими являются скандий и иттрий. Их плотность составляет 2,985 и 4,478 г/см^3 соответственно. Редкоземельные металлы —

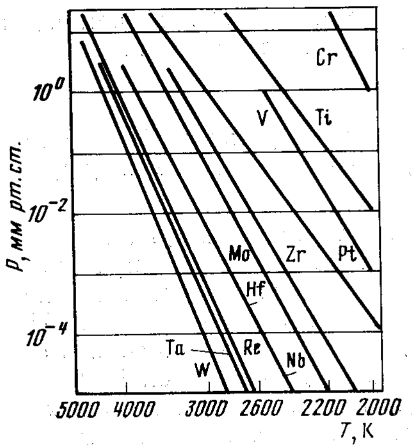


Рис. 38. Зависимость давления пара тугоплавких металлов в вакууме от температуры

лантаниды — имеют большую плотность, которая изменяется ориентировочно в пределах 6—10 г/см³.

Термодинамические свойства. Для расчетов термохимических реакций и разработки оптимальных технологических режимов плавки тугоплавких металлов важное значение имеют термодинамические характеристики: температуры плавления и кипения, теплоты плавления и испарения, скорость испарения, давление пара металлов, свободная энергия образования окислов, нитридов, карбидов и др. Эти свойства очень важны также с точки зрения эксплуатации редких металлов в различных аппаратах и конструкциях, например при работе в электровакуумных приборах, в качестве конструкционных жаропрочных материалов и т. д. Температура плавления, как и другие свойства, тугоплавких металлов зависит от их атомного номера. Наиболее высокие температуры плавления имеют металлы: вольфрам — 3380° С, рений — 3180° С, осмий — 3045° С, тантал — 3000° С. Этим

Таблица 5

Плотность редких металлов [73, 206, 209]

Металл	Группа периодической системы	Плотность, г/см³	Металл	Группа периодической системы	Плотность, г/см³
Скандий	IIIA	2,985	Тантал		16,6
Иттрий		4,478	Хром	VIA	7,19
Лантан		6,174	Молибден		10,2
Церий		6,771	Вольфрам		19,3
Европий		5,259	Рений	VIIA	21,02
Гадолиний		7,895	Рутений	VIII	12,3
Тулий		9,332	Родий		12,5
Лютеций		9,842	Осмий		22,5
Титан	IVA	4,5	Иридий		22,4
Цирконий		6,5	Платина		21,5
Гафний		13,09			
Ванадий	VA	6,1			
Ниобий		8,57			

Таблица 6

Температуры плавления и кипения, теплоты плавления и испарения редких металлов [73, 205, 206]

Металл	$T_{пл}$, °С	$t_{кип}$, °С	$\Delta L_{пл}$, кал/г	$\Delta L_{исп}$, кал/г
Скандий	1539	2727	38	808
Иттрий	1509	2927	41	826
Лантан	920	3470	16	995
Церий	795	3468	13,5	950
Европий	826	1439	20	422
Гадолиний	1312	3000	37	809
Тулий	1545	1727	44	534
Лютеций	1652	3327	45	770
Титан	1668	3260	104	2350
Цирконий	1852	3580	60,3	1360
Гафний	2222	5400	29,1	885
Ванадий	1919	3350	82,5	2150
Ниобий	2468	4927	69	1782
Тантал	3000	5427	41,5	995
Хром	1875	2199	61,5	1474
Молибден	2610	5560	69,8	1222
Вольфрам	3380	5900	46	1038
Рений	3180	5630	42,4	815
Рутений	2250	4900	60,3	1340
Родий	1960	4500	50,5	1150
Осмий	3045	5500	36,9	790
Иридий	2445	5300	32,6	790
Платина	1769	4530	24,1	625

металлам свойственны и наиболее высокие температуры кипения (табл. 6). Давление пара многих тугоплавких металлов в широком диапазоне температур изучено довольно подробно (рис. 38) [205]. Наименьшее давление пара по сравнению с остальными металлами характерно для вольфрама. Низкое давление пара свойственно и другим тугоплавким металлам (тантал, молибден, ниобий).

Одной из наиболее важных термодинамических характеристик является теплоемкость, на изменение которой значительное влияние оказывает температура. В различных температурных интервалах характер этого влияния меняется. Для металлов в твердом состоянии в области температур от абсолютного нуля до комнатной теплоемкость изменяется по уравнению кубической параболы. При температурах, близких к комнатной, теплоемкость большинства металлов принимает значение, определяемое правилом Дюлонга и Пти. Удельная теплоемкость редких металлов при

комнатной температуре характеризуется следующими данными [206] (в кал/г·град):

Лантан	0,045	Ванадий	0,120 *	Рений	0,03262
Церий	0,045	Ниобий	0,0642	Рутений	0,057
Гольмий	0,05	Тантал	0,034 *	Родий	0,059
Титан	0,125	Хром	0,1068	Осмий	0,039
Цирконий	0,0659	Молибден	0,066 *	Иридий	0,032
Гафний	0,0352	Вольфрам	0,032	Платина	0,0314

* При 0° С.

Теплопроводность. Редкие металлы характеризуются низкими значениями теплопроводности, кал/см·с·град [206, 207]:

Лантан	0,033	Гафний	0,0533 (50°)	Вольфрам	0,31 (20°)
Церий	0,026	Ванадий	0,074 (100°)	Рений	0,17
Гадолиний	0,021	Ниобий	0,124 (0°)	Рутений	0,17
Эрбий	0,023	Тантал	0,13 (20°)	Родий	0,36
Титан	0,041	Хром	0,16 (20°)	Иридий	0,35
Цирконий	0,04	Молибден	0,298 (204°)	Платина	0,17

Тепловое расширение. Надо отметить, что редкие металлы IVA—VIIA групп имеют наименьшие значения коэффициента линейного расширения по сравнению с другими элементами периодической системы. При этом минимальный коэффициент наблюдается у вольфрама ($4{,}6 \cdot 10^{-6}$). Приведенные ниже значения коэффициента теплового расширения ($\alpha \cdot 10^6$) относятся к температурному интервалу 0—100° [207]:

Титан	$8{,}35 \pm 0{,}15$	Вольфрам	$4{,}59 \pm 0{,}03$
Цирконий	$5{,}78 \pm 0{,}07$	Рений	$6{,}63 \pm 0{,}06$
Гафний	$6{,}01 \pm 0{,}06$	Рутений	$9{,}36 \pm 0{,}27$
Ванадий	8,3	Родий	$8{,}40 \pm 0{,}10$
Ниобий	$7{,}07 \pm 0{,}05$	Осмий	$4{,}7 \pm 0{,}1$
Тантал	$6{,}55 \pm 0{,}05$	Иридий	$6{,}63 \pm 0{,}12$
Хром	8,4	Платина	$14{,}1 \pm 0{,}1$
Молибден	$4{,}98 \pm 0{,}15$		

Электрические свойства. Большинство тугоплавких металлов обладает высоким электросопротивлением. По мере заполнения *d*-оболочки электронами электросопротивление закономерно уменьшается вдоль больших периодов. Из общей закономерности выпадают металлы VIIA группы (марганец, технеций, рений), которые имеют аномально высокое удельное электросопротивление по сравнению с переходными элементами соседних групп.

По данным [206—208] редкие металлы при комнатной температуре имеют следующее удельное сопротивление, мкОм·см:

Скандий	66—70	Гафний	33 — 40	Рений	19,14
Иттрий	53—64	Ванадий	24,8	Рутений	7,16—7,6
Лантан	56,8	Ниобий	12,7 — 14,6	Родий	4,7
Церий	34	Тантал	12,4 — 13,6	Осмий	9,5
Гадолиний	134—140	Хром	12,8 — 14	Иридий	5,3
Титан	42—47	Молибден	5,78	Платина	10,58
Цирконий	40—44	Вольфрам	5,5		

Высокое электросопротивление тугоплавких металлов связано с особенностями их электронной структуры и объясняется на основе зонной теории.

Большое удельное электросопротивление тугоплавких металлов позволяет использовать их при создании высокоомных сплавов [35].

Сверхпроводимость. Свойства веществ необходимо изучать не только при обычных или очень высоких, но и при очень низких, особенно при гелиевых температурах. Именно в этих условиях выявляются особые (квантовые) свойства материалов, такие, например, как сверхпроводимость металлов и сплавов.

Явление сверхпроводимости обнаружено у 28 чистых металлов, ряда сплавов и соединений. Среди тугоплавких и редких металлов многие являются сверхпроводниками; к ним относятся титан, цирконий, гафний, ванадий, ниобий, тантал, молибден, вольфрам, технеций, рений, ртутений, осмий, иридий.

Ниже приведены температуры перехода металлов в сверхпроводящее состояние [210, 211], К:

Литий	0,02	Галлий	1,10	Ниобий	9,17
Бериллий	0,026	Индий	3,37	Тантал	4,40
Радий	1,4	Таллий	2,38	Молибден	0,9—0,98
Цинк	0,91	Титан	0,53	Вольфрам	0,05
Кадмий	0,56	Цирконий	0,7	Технеций	8,24
Ртуть	4,15	Гафний	0,35	Рений	1,70
Лантан	5,00	Олово	3,70	Рутений	0,47
Торий	1,39	Свинец	7,22	Осмий	0,71
Уран	0,80	Ванадий	5,10	Иридий	0,14
Алюминий	1,20				

Сверхпроводимость обнаружена у 11 непереходных металлов и у 17 переходных; они имеют различные кристаллические структуры, а 9 относятся к полиморфным металлам. Любопытно отметить, что высокотемпературные модификации имеют более высокую температуру перехода, чем низкотемпературные [31].

Под высоким давлением сверхпроводимость обнаружена у сурьмы ($T_к = 2{,}70$ К), теллура (3,3 К), кремния (7,1 К), германия (4,85—5,4 К) и у селена. Очевидно, что под влиянием давления у полупроводников при гелиевых температурах возникают металлические свойства. Предполагают, что это связано с появлением

у них новых полиморфных «металлических» модификаций. Однако эти переходы обратимы — после снятия давления указанные сверхпроводники опять становятся полупроводниками. Появление сверхпроводимости при гелиевых температурах под давлением типично не только для полупроводниковых элементов, но и для многих полупроводниковых соединений (CuS, La_3S_4, $LaSe$ и др.) [31], ($GeTe$, $SnTe$, $SrTiO_3$) [211]. При конденсации пленок при низких температурах сверхпроводящие характеристики некоторых металлов могут быть значительно повышены. Так например, $T_к$ пленок вольфрама толщиной $2 \cdot 10^{-5}$ см достигает 4,1 К.

Можно ожидать, что с усовершенствованием методов очистки металлов сверхпроводящие свойства обнаружатся еще у ряда металлов, в том числе тугоплавких, а также будут уточнены температуры перехода у известных металлов-сверхпроводников. Высказывается предположение, что в состоянии высокой чистоты сверхпроводниками являются платина и золото [212]. Существует точка зрения, что при 0 К все «истинные» чистейшие металлы должны быть сверхпроводниками. Гораздо больше сверхпроводящих материалов (так называемых жестких сверхпроводников) обнаружено среди сплавов тугоплавких металлов, причем во многих случаях сверхпроводящие характеристики сплавов выше, чем у образующих их металлов. Сейчас уже известно несколько тысяч сверхпроводящих сплавов, и число их непрерывно увеличивается. Самыми высокими $T_к$ (14—23,4 К) обладают соединения типа A15, которые характеризуются также рядом аномальных физических свойств (высокие значения коэффициента электронной теплоемкости и магнитной восприимчивости, сильные температурные зависимости электросопротивления, упругих модулей и т. д.). Обнаружено свыше 50 сверхпроводящих соединений со структурой типа A15 (Nb_3Ge, Nb_3Ga, Nb_3Sn, V_3Si, Mo_3Al, Mo_3Ga и др.) [119].

Распространение физико-химического анализа на область гелиевых температур, установление некоторых закономерностей изменения структуры и сверхпроводящих свойств сплавов нашло отражение в работе [116].

Обзор современного состояния разработки новых сверхпроводящих материалов с высокими критическими параметрами представлен в работах [106, 119, 211, 213].

Термоэлектрические свойства. Как известно, термоэлектрические свойства элементов характеризуются такими физическими величинами, как интегральная и дифференциальная термо-ЭДС, абсолютная термо-ЭДС, коэффициент Пельтье и т. д. Многие тугоплавкие металлы характеризуются высокими значениями интегральной термо-ЭДС и находят применение в высокотемпературной пирометрии. Большинство из них электроположительно по отношению к платине (рис. 39) [214].

Самой высокой термо-ЭДС из тугоплавких металлов обладают вольфрам и молибден. Вольфрам, молибден и рений благодаря их высоким температурам плавления, низким давлениям пара и ма-

лой диффузионной подвижности используются при создании стабильных высокотемпературных термопар, позволяющих вести измерения до 2500° С. Однако ввиду сильной окисляемости применение их возможно в нейтральных средах или в вакууме. Благородные тугоплавкие металлы — платина, родий, иридий — служат материалом высокотемпературных термопар для работы на воздухе и в агрессивных средах.

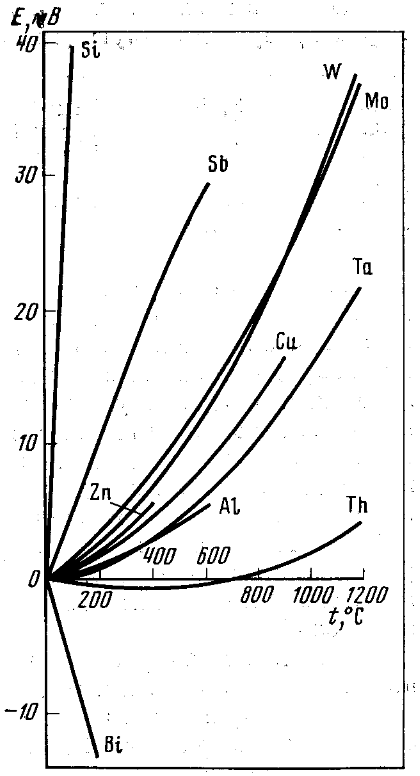


Рис. 39. Термо-ЭДС чистых металлов в паре с платиной

Термоэмиссионные свойства. Одна из областей применения тугоплавких металлов — вольфрама, молибдена, рения, тантала — различные конструкции электровакуумных приборов и ламп. В последние годы также наметилась еще одна область применения тугоплавких металлов — термоэлектронные преобразователи энергии.

Многие данные по эмиссионным свойствам тугоплавких металлов были получены на недостаточно чистых по содержанию примесей металлокерамических образцах. Не исключено, что в ряде случаев изучение этих свойств на чистейших вакуум-плавленных материалах даст совершенно иные результаты.

Как известно, плотность тока насыщения термоэлектронной эмиссии [215, 216].

$$i = AT^2 \exp(-\varphi/kT),$$

где i — плотность термоэлектронного тока, А/см^2; T — абсолютная температура; A — константа Ричардсона, А/см^2·град; φ — работа выхода электронов, эВ; k — постоянная Больцмана.

Зависимость работы выхода от температуры проявляется при высоких температурах (примерно на два порядка выше комнатной), когда будут сказываться не квантовые эффекты, а максвелловское распределение электронов по различным уровням:

$$f = \exp(-\varepsilon/kT),$$

где f — среднее число электронов на определенном энергетическом уровне; ε — энергия электронов.

Работа выхода электронов тугоплавких металлов в вакууме характеризуется следующими данными (в эВ) [215]:

Титан	3,95	Молибден	4,29	Вольфрам	4,51
Ванадий	4,13	Рутений	4,52	Рений	4,99
Хром	4,59	Родий	4,75	Осмий	5,93
Цирконий	4,16	Гафний	3,53	Иридий	5,5
Ниобий	3,99	Тантал	4,10	Платина	5,5

Анализируя эти данные, можно заметить определенную закономерность в изменении работы выхода электронов тугоплавких металлов: она увеличивается вдоль больших периодов с увеличением заряда ядра. По-видимому, степень чистоты, поверхностные явления и плотность упаковки атомов в определенном направлении оказывают влияние на термоэлектронную эмиссию. Эти факторы в значительной степени мешают выявлению более четкой зависимости работы выхода от положения тугоплавких металлов в периодической системе Менделеева.

Большой теоретический и практический интерес представляет резкое возрастание термоэлектронного тока при расплавлении металлов. Эмиссионные свойства жидких металлов изучены еще очень слабо.

Металлы в монокристаллическом состоянии обладают заметной анизотропией эмиссионных свойств по различным кристаллографическим направлениям. Анизотропия эмиссионных свойств хорошо объясняется различной плотностью упаковки атомов на разных гранях металлического кристалла [217]. Из тугоплавких металлов наиболее полно изучена анизотропия термоэмиссионных свойств вольфрама [218—220].

Значительно большие плотности тока можно получить, если покрыть тугоплавкие металлы тонкой пленкой щелочных или щелочно-земельных металлов и измерение этих характеристик проводить не в вакууме, а в парах соответствующих металлов. В этом случае работа выхода снижается весьма существенно (например, для цезия на вольфраме может достигать 1,36 эВ). При измерении работы выхода покрытых цезием граней монокристалла вольфрама в вакууме получаются значения: $\varphi_{\min}^{(110)} = 1,67$; $\varphi_{\min}^{(111)} = 1,81$ и $\varphi_{\min}^{(100)} = 1,77$ эВ [221]. Обнаруженный эффект открывает перед тугоплавкими металлами и их сплавами широкую перспективу для применения в качестве термокатодов в различного рода преобразователях тепловой энергии в электрическую.

По величине работы выхода в цезии тугоплавкие металлы могут быть расположены в следующий ряд: иридий (максимальная работа выхода), рений, вольфрам, молибден, цирконий, тантал, ниобий, гафний. Таким образом, большей работе выхода тугоплавких металлов в вакууме соответствует при прочих равных условиях меньшая эффективная работа выхода их в парах цезия. Это

обусловливается лучшей адсорбционной способностью материалов с высокой работой выхода к парам цезия [163, 222].

Механические свойства. Вопрос о механических свойствах редких и тугоплавких металлов заслуживает специального рассмотрения и потому выходит за рамки настоящей монографии. Механические свойства металлов и сплавов определяются многими факторами: электронным строением, природой межатомной связи, макро-, микро- и субструктурой, кристаллографическими дефектами, внешними факторами (температура, давление, состав), условиями испытания (схема напряженного состояния, скорость деформации, состояние поверхности и т. д.). Отсюда часто наблюдаемый большой разброс в значениях механических свойств. Подробно механические свойства металлов и сплавов в плане физико-химического анализа рассмотрены в монографии Е. М. Савицкого [107], а также в работах [26, 234, 235]. В табл. 7 приводятся механические свойства некоторых редких металлов—поликристаллов технической чистоты и высокочистых монокристаллов.

Особенностью многих тугоплавких металлов является их хладноломкость. При понижении температуры испытания в узком интервале происходит переход тугоплавких металлов из пластичного в хрупкое состояние. Склонны к резкой потере пластичности при охлаждении тугоплавкие металлы VA и особенно VIA групп. Температуры перехода хрома, молибдена и вольфрама технической чистоты приблизительно имеют следующие значения: 250—400° С, 20—300° С и 300—400° С соответственно.

Таблица 7

Механические свойства моно- и поликристаллов редких металлов при комнатной температуре

Металл	Предел прочности, кгс/мм²		Удлинение, %		Сужение, %	
	Поли-кристалл	Моно-кристалл	Поли-кристалл	Моно-кристалл	Поли-кристалл	Моно-кристалл
Ванадий *	20—25	10	5—10	10—25	25—50	100
Цирконий	25—35	—	45—40	—	—	—
Ниобий *	30—35	15	40—50	12	60—80	100
Молибден *	50—100	30—35	20—30	20—25	1—5	100
Родий	50—60	—	40—45	—	—	—
Гафний	41—61	—	35—45	—	40	—
Тантал *	35—40	20—25	70	—	95	100
Вольфрам *	80—120	100	0	10—15	0	100
Рений	115—120	—	25—28	—	—	—
Иридий	40—50	—	—	—	10	—
Платина	15—20	—	30—35	—	92	—

Примечание. Угол изгиба при —196° С монокристаллов металлов, отмеченных *, 180°, поликристаллов молибдена и вольфрама 0°, тантала 180°.

Существуют различные подходы к изучению природы хладноломкости тугоплавких металлов, которые в известной степени дополняют друг друга и способствуют более всестороннему пониманию этого явления. Не останавливаясь на этих подходах, отметим, что физико-химическая теория исходит из решающего влияния на пластичность особенностей металлической связи и чистоты металлов, в первую очередь по примесям внедрения.

Получение тугоплавких металлов в монокристаллическом и высокочистом по примесям состоянии позволило не только выявить «истинные» свойства этих металлов, но и в известной мере изучить причины хрупкого разрушения, оценить влияние химической связи, примесей, границ зерен, различного рода кристаллографических дефектов на процессы деформации и разрушения.

Монокристаллы тугоплавких металлов с оцк решеткой характеризуются большей пластичностью по сравнению с соответствующими поликристаллами.

Ряд свойств металлов и сплавов определяется не только природой металла или (в случае сплава) природой металлических фаз его составляющих (т. е. особенностями строения атомов, характером химической связи, типом кристаллической решетки и т. д.), но и зависят от формы, величины, характера расположения структурных составляющих и других структурных факторов, например от вида и концентрации кристаллографических дефектов (структурно-чувствительные свойства).

Структурно-нечувствительные свойства являются в основном функцией только химического и фазового состава сплавов. Ниже приводятся некоторые структурно-чувствительные и структурно-нечувствительные свойства по следующим их категориям [223]:

	Структурно-нечувствительные	Структурно-чувствительные
Механические	Плотность Модуль упругости	Сопротивление разрушению Пластичность
Термические	Тепловое расширение Температура плавления Теплопроводность Удельная теплоемкость Лучеиспускательная способность	
Электрические	Сопротивление (металлическое) Электрохимический потенциал Термоэлектрические свойства	Сопротивление (полупроводниковое и при низких температурах)
Магнитные	Парамагнитные и диамагнитные свойства	Ферромагнитные свойства (в том числе и магнитострикция)
Оптические	Отражательная способность	
Ядерные	Поглощение излучений	

5. ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕОРИИ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

На современной стадии развития физико-химического анализа его результаты все чаще связывают с выводами квантовой механики и электронной теории металлов. Характер физико-химического взаимодействия компонентов анализируется на основе электронного строения свободных атомов, а также электронного строения твердого тела (поверхности Ферми, зоны Бриллюэна). Эта связь физико-химического анализа с электронной теорией металлов позволяет не только объяснить, почему и как протекают определенные превращения в системе, но и подойти к прогнозу возникающих фаз, расчету диаграмм состояния и физических свойств сплавов на основе данных об электронном строении компонентов.

Механические, магнитные, термоэлектрические, упругие и другие свойства чистых металлов определяются топологией поверхности Ферми. Изменение этих свойств в сплавах связано с заполнением или освобождением зон и, следовательно, с изменением формы поверхности Ферми. Пока нет ясности в вопросе, как влияет легирование на энергетический спектр электронов в металле, точнее на топологию поверхности Ферми. Знание этих закономерностей и соответствующих диаграмм состояния и диаграмм состав—свойство явилось бы, по-видимому, основой для создания количественной теории сплавов, призванной заранее предсказывать структуру сплава и рассчитывать его свойства. Обработка соответствующей информации позволила бы производить расчет сплавов с помощью ЭВМ. На сегодняшний день имеются лишь отдельные попытки рассчитывать свойства сплавов, исходя из представлений о топологии поверхности Ферми. Для некоторых сплавов с изоморфными компонентами, образующими непрерывные твердые растворы, эти расчеты в ряде случаев дают хорошее согласование с экспериментальными данными, несмотря на ряд серьезных допущений.

Пока имеется очень мало теоретических и экспериментальных работ, объясняющих образование тех или иных фаз изменениями топологии поверхности Ферми. Опубликованы лишь работы, связывающие область существования первичных твердых растворов на основе одновалентных металлов с критической электронной концентрацией [225]. Предлагается модель [224] изменения поверхности Ферми при образовании сплавов простых металлов, а также простых металлов с переходными металлами платиновой группы. Для первых (растворитель имеет более низкую валентность) допускается изменение плотности состояний на поверхности Ферми. При этом уровень Ферми остается постоянным. При сплавлении переходных металлов группы VIIIA с простыми металлами предполагается повышение уровня Ферми при неизменной плотности состояний (модель жесткой зоны). Однако пока нет

достаточных экспериментальных подтверждений предлагаемой модели.

Как следует из изложенного, представления зонной теории достаточно сложны и нуждаются в дальнейшей разработке физиками, однако, несмотря на это, теоретическое металловедение уже теперь должно в большей мере использовать эти представления при объяснении и прогнозировании свойств металлов и сплавов как наиболее разработанную и заслуживающую внимания физическую теорию металлического состояния вещества.

Рассмотрим некоторые приложения электронной теории металлов к расчету диаграмм состав — свойство.

Рассчитана электропроводность монокристаллов сплавов системы молибден — ниобий вблизи абсолютного нуля температур (4,2K), исходя из следующих предположений [226]: 1) площадь поверхности Ферми сплавов, определенная экспериментально, на порядок меньше, чем для сферической поверхности Ферми, выраженной числом электронов в единице объема сплава; 2) поперечное сечение рассеяния равно $2\pi(\sqrt{2}\,\Lambda_F)^2$, где Λ_F— длина волны электрона проводимости на уровне Ферми. Кратко изложим принципы теоретического расчета электропроводности сплавов системы молибден — ниобий [226]. Уравнение электропроводности для кристаллов кубической симметрии имеет вид [182]

$$\sigma = \frac{e^2\tau}{12\pi^2\hbar}\int \bar{v}\, dS_F,$$

где $\bar{V}$ — скорость электронов, τ — время релаксации, dS_F — элемент поверхности Ферми металла, e — заряд электрона, $\hbar$ — постоянная Планка.

Если длина свободного пробега электронов $\lambda = \tau v$, то

$$\sigma = e^2\lambda S_F/12\pi^2\hbar.$$

Эта формула и была использована для расчета электропроводности сплавов двойной системы. Длина свободного пробега электронов λ обратно пропорциональна числу центров рассеяния N_i, которое происходит на примесях, дефектах и фононах, и эффективному поперечному сечению $Q(\theta)$ для рассеяния на примеси [185]:

$$\frac{1}{\lambda} = N_i;\ \ Q(\theta) = N_i 2\pi\int\limits_0^{\pi}(1-\cos\theta)\left[\frac{2mze^2}{4\pi^2\hbar^2}\right]^2 \times$$
$$\times\left[\frac{1}{(\bar{K}-\bar{K}')^2+q^2}\right]^2 \sin\theta\, d\theta,$$

где θ — угол между двумя волновыми векторами — до и после рассеяния, z — разность числа свободных электронов между основными и растворенными атомами, $1/q$ — экранирующая длина, т. е. область влияния возмущения на электрон проводимости.

Вычисление $1/q$ требует применения метода парциальных волн и правила сумм Фриделя для точного решения проблемы рассеяния на возмущении. Однако хорошее приближение для экранирующей длины может быть получено из рассмотрения осциллирующего поведения плотности заряда как функции расстояния от примесного атома. Экранирующая длина связана с изменением плотности заряда (δG):

$$\delta G \approx \frac{\cos(2K_F r + \eta_l)}{r^3},$$

где K_F — волновой вектор электрона на поверхности Ферми, η_l — сдвиг фаз.

δG является периодической функцией с периодом около $\lambda_F/2$. Принимая $\sqrt{2}\Lambda_F$ за экранирующую длину, получаем для суммарного сечения рассеяния $Q = 2\pi(\sqrt{2}\Delta_F)^2$. Тогда длина свободного пробега на уровне Ферми

$$\Lambda = 1/N_i\, 2\pi(\sqrt{2}\Delta_F)^2.$$

Площадь поверхности Ферми S_F, входящая в расчетную формулу, в случае сферической поверхности определяется через число электронов в единице объема сплава:

$$S_F = 4\pi(3\pi^2 n)^{2/3}.$$

Данные теоретического расчета электропроводности системы молибден—ниобий показали удовлетворительное соответствие с экспериментальными данными. Полученная теоретическая кривая состав—свойство (электропроводность) согласуется с законами Курнакова для двойных систем с непрерывным рядом твердых растворов.

По описанной методике [226] были рассчитаны значения электропроводности еще в трех системах: вольфрам—тантал, вольфрам—молибден и вольфрам—ниобий (рис. 40).

Экспериментально электропроводность определялась бесконтактным методом на цилиндрических образцах и рассчитывалась по моменту закручивания во вращающемся магнитном поле:

$$\sigma = 1/10^{-9}\,\frac{3\pi^2H^2R^4l}{8MT}\left[1-\frac{10}{3}\frac{R^2}{l^2}+\frac{35}{3}\frac{R^4}{l^4}+\cdots\right],$$

где H — напряженность магнитного поля, R — радиус цилиндрического образца, l — длина образца, T — период вращения магнитного поля, M — момент, действующий на образец в магнитном поле.

К числу важных достижений последних двух десятилетий в области расчета физических свойств сплавов относится разработка псевдопотенциалов [277]. Понятие псевдопотенциала, т. е. метода псевдопотенциалов, было введено в связи с эффективным эффективного потенциала, было введено в связи с эффективным отталкиванием электронов проводимости от ионов, которое компенсирует большой кулоновский потенциал последних. Метод

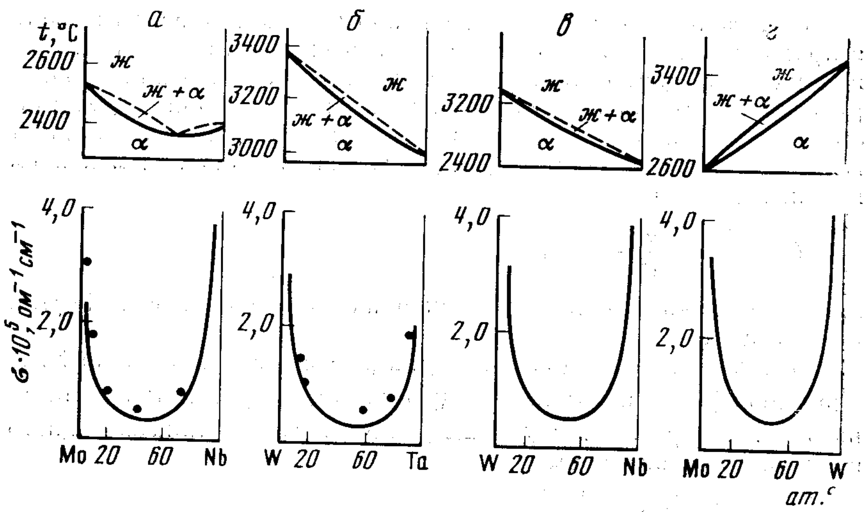


Рис. 40. Электропроводность сплавов системы молибден—ниобий (*а*), вольфрам—тантал (*б*), вольфрам—ниобий (*в*), молибден—вольфрам (*г*)

Сплошная линия — теоретический расчет; точки — экспериментальные данные

псевдопотенциалов применим в основном к щелочным и поливалентным металлам. К истинному потенциалу кристаллической решетки добавлялся некоторый потенциал, описывающий отталкивание электронов проводимости от ионов. Независимость матричных элементов псевдопотенциала от пространственного распределения ионов позволяет применить теорию псевдопотенциалов к изучению свойств не только идеальных, но и реальных кристаллов, содержащих различного рода кристаллографические дефекты. Теория псевдопотенциалов основывается на трех фундаментальных физических приближениях. Первым является приближение самосогласованного поля, в котором взаимодействие между электронами описывается некоторым средним потенциалом с учетом поправки, обусловленной принципом Паули и корреляционной энергией.

Второе приближение заключается в разделении всех электронных состояний на внутренние оболочки и состояния зоны проводимости, при этом волновые функции внутренних оболочек сильно локализованы. Поэтому этот метод мало применим для переходных металлов с незаполненными *s*- и *d*-оболочками.

Третьим приближением является использование теории возмущений для электронов в зоне проводимости в отличие от расчетов энергетических полос в зонной теории. Методом псевдопотенциалов было определено электрическое сопротивление сплавов на основе металлов I, II и III групп периодической системы. В ряде случаев получено удовлетворительное совпадение с экспериментальными данными. Например, для сплава золото—медь расчетное (на 1 ат. %) и экспериментальное значения ρ составляют

Таблица 8

Электросопротивление жидких металлов (по Сандстрему [227])

Металл	t, °C	ρ, мкОм·см, расчет	ρ, мкОм·см, эксперимент
Литий	180	17,43	24,0
Натрий	100	9,4	9,65
Калий	65	31,7	13,16
Рубидий	40	13,9	22,0
Цезий	30	12,7	36,6
Цинк	460	44,0	37
Ртуть	23	77,2	98
Алюминий	700	24,5	24,7
Таллий	375	37,1	75
Свинец	350	58,4	96
Висмут	300	109,0	128,9

0,55 мкОм·см/ат. %. Расчетные и экспериментальные значения электросопротивления составляют соответственно: для сплавов серебро—магний 1,2 и 0,8; свинец—индий 0,56 и 0,60; висмут—индий 2,0 и 1,77; индий—магний 2,4 и 2,5; алюминий—магний 1,6 и 2,1 мкОм·см/ат. %. Однако в ряде случаев наблюдаются и значительные расхождения расчетных и экспериментальных данных.

Харрисоном приводятся данные работы [227] по вычислению электросопротивления жидких металлов (табл. 8).

Метод псевдопотенциалов позволяет рассчитать также упругие характеристики путем определения изменения энергии в результате однородного сдвига или на основании данных о скоростях звука, определенных из спектра колебаний.

Теория Борна на основе постулируемого потенциала межатомного взаимодействия позволяет рассчитать упругие постоянные и фононные спектры кристаллической решетки, оптические и теплофизические свойства [229]. Эта теория продолжает успешно развиваться. Новым стимулом развития теории динамики кристаллической решетки Борна было применение ЭВМ. Это позволило производить расчеты фононных спектров и упругих постоянных кристаллов отдельных химических элементов, их сплавов и соединений с учетом нецентральности межатомного взаимодействия, а также взаимодействия атомов не только первого, но и более высоких порядков координационных сфер. Одним из примеров работ в этом направлении может быть выполненный расчет упругих постоянных твердых растворов системы железо—кремний (до 25 ат. % кремния) в упорядоченном и неупорядоченном состояниях [229, 230]. При этом учитывалось взаимодействие с ближайшими

атомами первой и второй координационных сфер, а также нецентральность межатомного взаимодействия.

Большой интерес имеют представления о плазменных колебаниях электронов в металлах. Плазма, как известно, представляет собой совокупность положительных ионов и электронов, взаимодействующих между собой, и является квазинейтральной. Взаимодействующие в металлах электроны проводимости можно рассматривать как особый вид плазмы, характерной особенностью которой является жесткая связь ионов кристаллической решетки, обеспечивающих квазинейтральность всей системы, а также зонный характер электронного спектра в отличие от газовой плазмы. В электронной плазме металлов возникают различного рода плазменные колебания, представляющие коллективные возбуждения в такой системе. Например, увеличение электронной плотности в некотором объеме вызывает возрастание сил отталкивания, под влиянием которых электроны приобретают скорости, направленные из рассматриваемого объема наружу. В момент восстановления нейтральности скорости электронов не равны нулю и они продолжают свое движение наружу, обнажая изобыточный положительный заряд. В результате создается упорядоченное коллективное колебательное движение электронной плазмы. Это движение совершается с определенной частотой, характерной для данного металла и зависящей от концентрации электронов проводимости. Плазменным колебаниям соответствует своя квазичастица — плазмон с энергией $\varepsilon = h\nu$, где ν — частота плазменных колебаний. Существование плазмонов в металлах было обнаружено при пропускании через металлическую фольгу пучка быстрых электронов, имеющих одинаковую энергию. При прохождении через фольгу часть электронов не изменила энергию, кратную энергии плазмона.

Теория плазменных колебаний в металлах — сложный вопрос. Поэтому здесь лишь отметим, что такой подход существенно расширил возможность электронной теории металлов. Он позволил объяснить ряд явлений, которые нельзя понять в рамках зонной теории. Например, возникновение волн, имеющих круговую поляризацию и называемых геликонами при распространении электромагнитных волн в плазме металла, затухание ультразвуковых волн, связанное с их взаимодействием с электронной плазмой, возникновение пинч-эффекта (сжатие плазмы в шнур) и т. д.

В ряде случаев использование представления об электронной плазме в металлах позволяет достаточно точно рассчитать ряд физических свойств. Например, на основе представлений о плазмонах как о квантах взаимодействия между зарядами в кристалле получена формула для коэффициента упругости кристаллов с любым типом химической связи [232, 233]:

$$C_{11} = \frac{mS^2}{V}\left(\frac{\omega_P^*}{\omega_P}\right)^2,$$

где m — масса электрона, V — атомный объем, ω_P^* — плазменная

частота, вычисленная в модели свободных электронов, ω_P и S — соответственно частоты и скорость распространения плазменных колебаний. Формула согласуется с экспериментальными данными с точностью не менее 20% для кристаллов из атомов одного сорта [233].

Применение в физико-химическом анализе различных методов электронной теории металлов позволяет не только изучить отдельные свойства металлов и сплавов, но и познать природу этих свойств, выявить причины, вызывающие их изменение под воздействием тех или иных термодинамических факторов (температура, состав, давление) или других внешних воздействий, с которыми связано появление различного рода кристаллографических дефектов.

ГЛАВА IV

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

Изыскание сплавов невозможно без знания диаграмм состояния, которые наглядно изображают фазовое состояние сплавов в равновесных условиях в зависимости от состава, температуры и давления. Большинство диаграмм состояния металлических систем отображает фазовое равновесие только в зависимости от состава и температуры, хотя в последние годы в связи с развитием техники высоких давлений все более интенсивно изучается влияние на фазовое равновесие металлических систем и другого параметра — давления. Диаграммы состояния и диаграммы состав—свойство служат основным теоретическим фундаментом для выбора оптимальных составов сплавов с заданными физическими свойствами. Как уже отмечалось, диаграммы состояния исследуются в основном экспериментальным путем, хотя с каждым годом все шире привлекаются и теоретические методы как для сокращения объема экспериментальных работ, так и для сопоставления теоретических и расчетных данных. Для теоретического анализа диаграмм состояния в основном используются термодинамические методы. Для расчета свойств сплавов все шире привлекаются представления электронной теории металлов (например, теория псевдопотенциалов), методы квантовой механики.

Более половины известных мировой литературе диаграмм состояния, которые легли в основу разработки промышленных сплавов, изучено школой Курнакова. Это принадлежит к наиболее существенным достижениям советского металловедения, физикохимии металлов.

Ограничимся рассмотрением лишь некоторых, с нашей точки зрения, наиболее важных для разработки сплавов диаграмм состояния редких металлов, систематизируя это рассмотрение в соответствии с положением редких металлов в периодической системе элементов Д. И. Менделеева.

1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТАЛЛОВ IV—VIII ГРУПП (В ПРЕДЕЛАХ КАЖДОЙ ГРУППЫ)

Металлы IVA группы. Изоморфность кристаллических решеток каждой из обеих модификаций металлов IVA группы, благоприятный размерный фактор и небольшая разница в электроотрицательности обусловливают полную взаимную растворимость этих металлов друг в друге. Добавки циркония к титану и титана к цирконию вызывают понижение температуры полиморфного превращения этих металлов. Область $\alpha + \beta$ на диаграмме имеет минимум [236]. Аналогичный характер взаимодействия наблюдается и для систем титан—гафний [237] и гафний—цирконий [238].

Металлы VA группы. Расположение в одной подгруппе периодической системы и изоморфность кристаллических структур предопределяют большую взаимную растворимость металлов VA группы — ванадия, ниобия и тантала.

В системе ниобий—тантал (рис. 41, *б*) [239] наблюдается непрерывная растворимость компонентов. Линия солидуса полого поднимается от температуры плавления ниобия до температуры плавления тантала. Признаков превращения в твердом состоянии обнаружено не было. Сплавы системы тантал—ниобий [239] характеризуются очень небольшим интервалом кристаллизации: незначительное превышение точки солидуса сплавов вызывало появление значительного количества жидкой фазы.

Аналогично взаимодействуют компоненты в системах ванадий—ниобий и ванадий—тантал. Образование промежуточной фазы TaV_2 в системе тантал—ванадий установлено в ряде работ, однако единого мнения о природе этой фазы нет. По данным В. Е. Еременко и др. [240], в системе ванадий—тантал ниже 1420° С происходит распад твердого раствора с образованием σ-фазы, область существования которой с понижением температуры и при 1000° С находится в пределах 30—43 ат.% тантала. В сплаве с 32 ат.% тантала σ-фаза имеет параметры решетки: $a = 6{,}15$ кХ, $c = 8{,}85$ кХ. Ростокер [241] также считает соединение V_2Ta σ-фазой. Однако, по данным Карлсона, соединение V_2Ta обладает гексагональной структурой и не имеет области гомогенности [242]. По данным М. Ю. Теслюка [243], V_2Ta — фаза Лавеса со структурой $MgCu_2$. Температурный интервал кристаллизации у сплавов этих систем несколько больше по сравнению со сплавами системы тантал—ниобий (рис. 41, *в*).

Ростокер и Ямамото [241] сообщают об образовании σ-фазы в системе ниобий—ванадий. По данным работы [241], в этой системе не было обнаружено промежуточных фаз, хотя она и относится к системам с минимумом на кривой ликвидуса, для которых характерно упорядочение или наличие распада твердых растворов при низких температурах.

Металлы VIA группы. Система молибден—вольфрам изучалась [245, 246] на металлокерамических и вакуум-плавленных об-

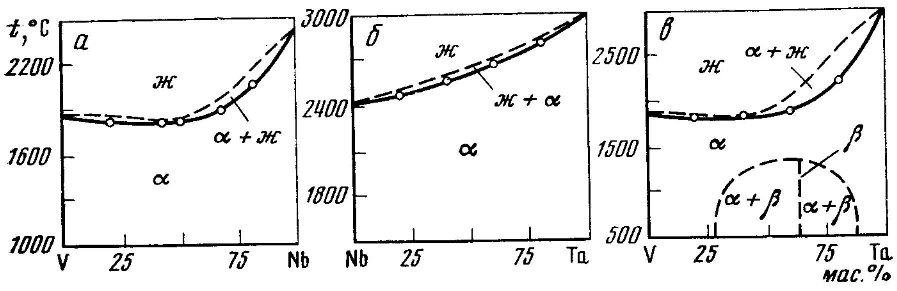


Рис. 41. Диаграммы состояния систем ванадий — ниобий (*а*), ниобий — тантал (*б*), ванадий — тантал (*в*)

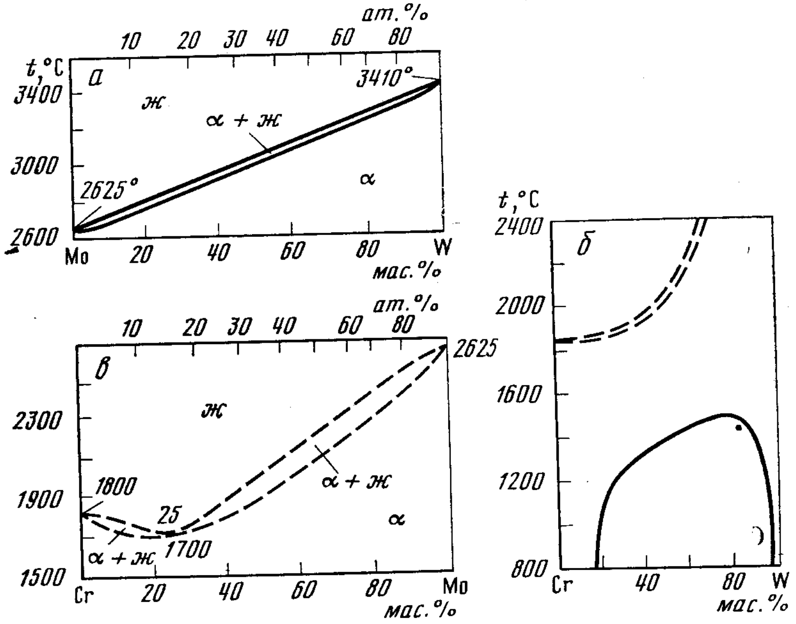


Рис. 42. Диаграммы состояния систем вольфрам—молибден (*а*), вольфрам—хром (*б*) и молибден—хром (*в*)

разцах. Параметр решетки сплавов системы вольфрам—молибден, представляющих непрерывный ряд твердых растворов, является линейной функцией их химического состава [245].

Также по линейному закону изменяется и плотность сплавов. На рис. 42 показано изменение температуры начала плавления сплавов в зависимости от состава [245]. Линия ликвидуса для системы вольфрам—молибден, как и для других тугоплавких систем, точно не определена. Кривая удельного электросопротивления сплава имеет максимум при содержании 50% молибдена, которому соответствует минимум температурного коэффициента удельного электросопротивления [246].

В системе вольфрам—хром полная взаимная растворимость наблюдается не во всем температурном интервале, несмотря на небольшую разницу в атомных диаметрах и электроотрицательности. При температурах ниже 1500° С [247, 248] существует значительная область ограниченной растворимости в твердом состоянии (рис. 42, *б*). Содержание вольфрама в твердом растворе хрома при 1000° С составляет около 20 мас. %, а растворимость хрома в вольфраме при этой же температуре около 4 мас. %. Существование двухфазной области согласуется с данными работы [249]. Непрерывная растворимость в жидком и твердом состояниях наблюдается в системе молибден—хром (рис. 42, *в*) [250].

Металлы VIII группы. Благородные металлы с изоморфной кристаллической решеткой образуют системы с неограниченной растворимостью. Неограниченная растворимость наблюдается в системах платина—родий [251, 252], платина—палладий [253], платина—иридий [254], палладий—родий [255, 256], иридий—родий и рутений—осмий [257].

В системах платина—иридий, платина—родий, палладий—родий имеет место распад твердого раствора с образованием двухфазной области. В системе палладий—иридий, несмотря на изоморфность кристаллических решеток и благоприятный размерный фактор, протекает перитектическая реакция [257].

При взаимодействии благородных металлов с различными кристаллическими решетками образуется система перитектического типа с двумя твердыми растворами. Промежуточные фазы в этих системах отсутствуют. К таким системам относится палладий—рутений [257].

2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТАЛЛОВ VA И VIA ГРУПП МЕЖДУ СОБОЙ И С МЕТАЛЛАМИ ДРУГИХ ГРУПП

Металлы VA и VIA групп принадлежат к основной, центральной группе тугоплавких металлов. Поэтому в данной работе будет рассмотрено вначале их взаимодействие между собой, а затем с металлами других групп периодической системы.

Взаимодействие между металлами VA и VIA групп. Подобие кристаллических решеток, небольшая разница в электроотрицательности и атомных диаметрах обусловливают полную взаиморастворимость между металлами VA и VIA групп.

Диаграммы состояния систем ванадий—хром (рис. 43, *а*) и ванадий—молибден (рис. 43, *б*) представляют непрерывный ряд твердых растворов [244, 258].

В системе ванадий—вольфрам установлен непрерывный ряд твердых растворов (рис. 43, *в*). При 24 мас. % вольфрама наблюдается минимум на кривой ликвидуса (1635° С) [244].

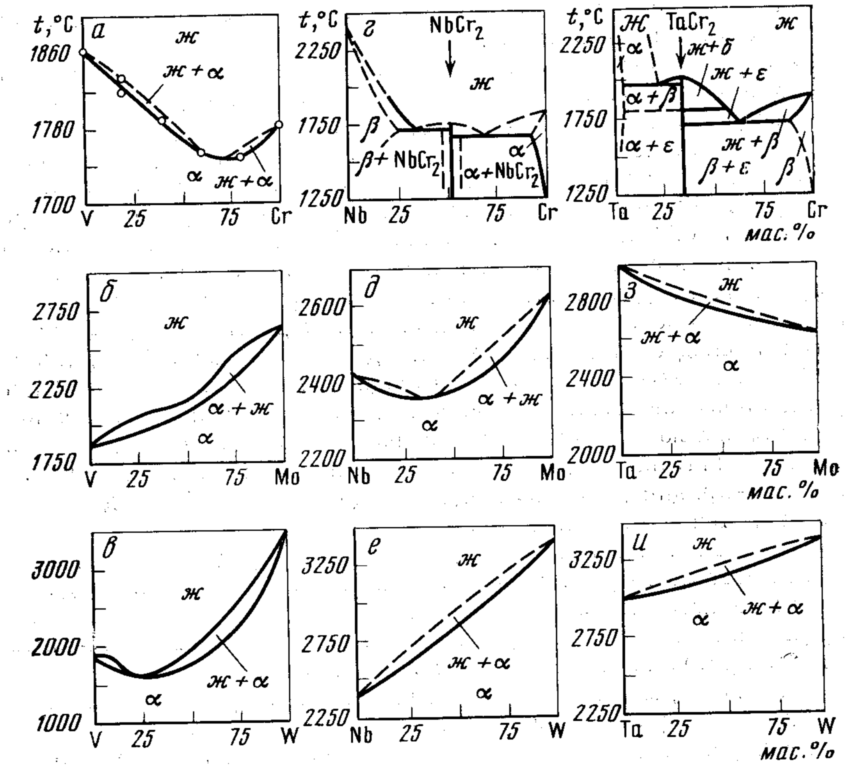


Рис. 43. Диаграммы состояния систем ванадий—хром (*а*), ванадий—молибден (*б*), ванадий—вольфрам (*в*), ниобий—хром (*г*), ниобий—молибден (*д*), ниобий—вольфрам (*е*), тантал—хром (*ж*), тантал—молибден (*з*), тантал—вольфрам (*и*)

Непрерывный ряд твердых растворов образуют ниобий и молибден (рис. 43, *д*) [259]. На диаграмме плавкости имеется минимум, который соответствует 70—80 мас.% ниобия при 2345° С.

На рис. 43, *е* представлена диаграмма плавкости системы ниобий—вольфрам [110].

Ограниченная растворимость в твердом состоянии наблюдается в системах ниобий—хром (рис. 43, *г*) [260] и тантал—хром (рис. 43, *ж*) [261]. В этих системах образуются соединения $NbCr_2$ и $TaCr_2$ с изоморфной кристаллической структурой (фазы Лавеса). Предельная растворимость ниобия в хроме при 1640° С составляет около 17 мас.%, а предельная растворимость хрома в ниобии около 16 мас.% при 1660° С. Соединение $NbCr_2$ имеет полиморфное превращение $\varepsilon \rightleftarrows \beta$ при 1585° С. ε-фаза обладает кубической решеткой типа $MgCu_2$ (параметр решетки 6,972кХ).

Соединение $TaCr_2$ плавится конгруэнтно при 2020° С [261]. Полиморфное превращение этого соединения обнаружено при 1805° С.

Установлена непрерывная растворимость в системах тантал—молибден (рис. 43, *з*) и тантал—вольфрам (рис. 43, *и*) [262, 263].

Во многих металлических системах, имеющих значительную растворимость в твердом состоянии, обнаружены распад или упорядочение твердого раствора.

Как правило, температура упорядочения составляет 0,55—0,63 от $T_{пл}$ по абсолютной шкале температур. Для тугоплавких непрерывных твердых растворов между металлами VA и VIA групп этот вопрос еще недостаточно исследован. По рентгенографическим данным в системе ниобий—молибден как будто бы образуется соединение Курнакова со стехиометрической формулой NbMo [264].

Взаимодействие тугоплавких металлов с металлами IA и IIA групп интересно рассмотреть в связи с высокой термодинамической активностью последних по отношению к примесям внедрения, в особенности кислороду. Теплоты образования окислов этих металлов (из элементов) характеризуются следующими данными [47]:

Окисел	Li_2O	Na_2O	K_2O
$-\Delta H_{298}$, ккал/моль	142,3 ± 2	102,9	86,0 ± 2

Принципиально эти элементы могут быть использованы как раскислители тугоплавких металлов и сплавов. Низкие температуры плавления и кипения щелочных и щелочноземельных металлов пока вызывают большие технические трудности для использования их в этом направлении. По этой же причине характер взаимодействия между указанными группами металлов исследован слабо. Более детальные исследования взаимодействия тугоплавких металлов со щелочными и щелочноземельными металлами очень важны также в связи с проблемой совместимости тугоплавких металлов и сплавов с плазмой, парами и расплавами щелочных и щелочноземельных металлов.

Экспериментальные данные свидетельствуют об отсутствии значительного взаимодействия большинства металлов VA и VIA групп с металлами IA группы даже при очень длительном взаимодействии последних (при условии, что щелочные металлы находятся в состоянии высокой чистоты). Установлено, например, что растворимость ниобия, тантала и молибдена в жидком литии при 1000° С составляет всего лишь 10^{-4}% [265]. Вольфрам с металлами IB группы (медью, серебром, золотом), по-видимому, сплавов не образует.

В литературе отсутствуют данные о характере взаимодействия металлов VA и VIA групп со щелочноземельными металлами. Сплавление этих металлов представляет очень большие трудности из-за сравнительно низкой температуры возгонки металлов II группы. Для подавления интенсивного испарения при плавке

желательно применять наложение давления инертных газов, что требует конструирования специальных реакторов и печей повышенной прочности.

Меньшие трудности наблюдаются при сплавлении металлов платиновой группы с металлами IA и IIA групп, хотя систематических исследований соответствующих систем не проводилось. Имеется сообщение, что расплавленный натрий заметно воздействует на платину при температуре выше 450° С. Предполагается также, что под воздействием давления металлы образуют соединение NaPt [47]. С расплавленным литием платина взаимодействует при температурах несколько выше точки плавления лития (186° С) [238]. Известны соединения Li_2Pt, Li_2Pd и $LiPt_7$ [266].

Установлено существование χ-фаз типа $MgCu_2$ в системах платиновых металлов с элементами IIA группы [267]. Осмий легко сплавляется с магнием [267]; система осмий—магний образует диаграмму состояния эвтектического типа с точкой эвтектики вблизи ординаты чистого магния.

Благодаря отсутствию растворимости в жидком состоянии и высокой термодинамической активности металлы I и II групп (особенно натрий, кальций, магний) широко используются при промышленном производстве ряда тугоплавких и редких металлов (титан, редкоземельные металлы и другие) для их восстановления из галоидных соединений.

Взаимодействие тугоплавких металлов с редкоземельными металлами (IIIA группа). Рассмотрение характера физико-химического взаимодействия между этими группами металлов представляет интерес не только потому, что среди редкоземельных элементов имеются металлы с высокой температурой плавления, но и в связи с высокой термодинамической активностью редкоземельных металлов (особенно по отношению к примесям внедрения), которые могут успешно использоваться при рафинировке и модифицировании сплавов тугоплавких металлов.

Как и следовало ожидать, в соответствии с имеющимися данными о факторах растворимости при исследовании взаимодействия металлов IVA, VA и VIA групп с редкоземельными металлами обнаружены широкие области расслоения (отсутствия растворимости) в жидком и твердом состояниях. Это обстоятельство, а особенно большое сродство редкоземельных металлов к кислороду (табл. 9) значительно облегчают процесс рафинировки тугоплавких металлов редкоземельными металлами, которые действуют как раскисляющий флюс. При исследовании взаимодействия редкоземельных металлов с металлами IVA группы области несмешиваемости в жидком состоянии установлены в системах титана с лантаном, церием, неодимом, празеодимом и диспрозием [238, 268, 269].

Система титан—гадолиний [268, 269] эвтектического типа. Системы эвтектического типа образуют большинство редкоземельных металлов с цирконием и гафнием [269]. Добавки редкоземель-

Таблица 9

Теплота образования окислов редкоземельных металлов [73]

Элемент	Окисел	$\Delta L_{обр}$, ккал/моль	Элемент	Окисел	$\Delta L_{обр}$, ккал/моль
Лантан	La_2O_3	428,6	Диспрозий	Dy_2O_3	445,8
Церий	Ce_2O_3	435,0	Гольмий	Ho_2O_3	449,5
Празеодим	Pr_2O_3	436,8	Эрбий	Er_2O_3	453,6
Неодим	Nd_2O_3	432,1	Тулий	Tu_2O_3	451,8
Самарий	Sm_2O_3	433,9	Иттербий	Yb_2O_3	433,7
Гадолиний	Gd_2O_3	433,9	Лютеций	Lu_2O_3	452,8
Тербий	Tb_2O_3	436,8			

ных металлов, как правило, незначительно повышают температуру полиморфного превращения титана, циркония и гафния, растворимость их в этих модификациях невелика [269]. Металлических соединений в этих системах не образуется.

Различные кристаллические решетки редкоземельных металлов и металлов VA и VIA групп, большая разница в атомных диаметрах этих металлов, а также в электроотрицательности являются причиной очень ограниченной растворимости их друг в друге. Наблюдаются широкие области расслоения в твердом и жидком состояниях в системах ванадия с лантаном, церием и иттрием [244]. Растворимость в твердом состоянии ничтожна, с повышением температуры она несколько увеличивается. Химических соединений в системах не обнаружено.

Диаграммы состояния ванадия с церием, празеодимом, гадолинием, диспрозием, эрбием и лютецием, а также ниобия с церием и лантаном [73] аналогичны системам ванадий—лантан и ванадий—иттрий.

Растворимость в ниобии как лантана, так и церия не превышает 0,05 мас.% [73].

Такой же характер имеет взаимодействие тантала с редкоземельными металлами. Из тугоплавких металлов тантал является наиболее инертным по отношению к редкоземельным металлам. Взаимная растворимость этих металлов не превышает 0,1 ат.%. Химических соединений не образуется. Тантал является лучшим материалом для тиглей, применяемых для плавки РЗМ и их сплавов [73].

Широкие области расслоения в жидком и твердом состояниях наблюдаются в диаграммах состояния лантана, церия, иттрия и других РЗМ с хромом, молибденом, вольфрамом [73]. Интересно отметить, что лютеций с хромом образуют диаграмму состояния эвтектического типа. Эвтектическая точка соответствует 70 ат.% лютеция, эвтектическая реакция протекает при 1250° С. Расслоение в жидком состоянии отсутствует [270]. В то же время сама-

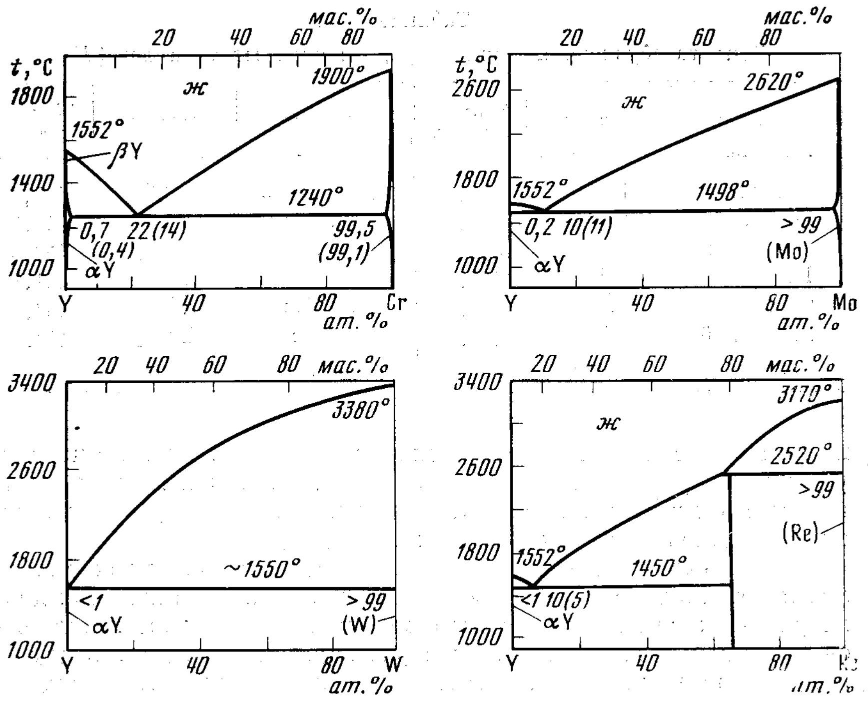


Рис. 44. Взаимодействие иттрия с хромом, молибденом, вольфрамом и рением

рий и тулий с хромом образуют диаграмму состояния с наличием эвтектических и монотектических превращений. В системе хром—самарий монотектическое превращение протекает при 1810°, температуры эвтектического и эвтектоидного превращений соответствуют 1035 и 935° С. Концентрация самария в жидкости при монотектической реакции составляет 85 ат. %, а в эвтектической жидкости — 98 ат. %. В системе хром—тулий эвтектика (71 ат. % тулия) образуется при 1230°С, а монотектика—при 1750 ± 50° [270].

По Лундину, диаграмма состояния вольфрама с иттрием является диаграммой эвтектического типа. По данным, которые нуждаются в уточнении, в системе вольфрам—церий обнаружено существование двух химических соединений, одно из которых имеет формулу W_2Ce [271].

Диаграммы состояния хрома, молибдена и вольфрама с редкоземельными металлами (иттрием, лантаном, церием, празеодимом, неодимом и другими) характеризуются наличием эвтектических и монотектических реакций, ограниченной растворимостью в твердой фазе (десятые доли процента), отсутствием промежуточных металлических фаз (рис. 44) [73, 269]. Подробный обзор работ по этим системам содержится в монографии [73].

Интересно, что в системе Re — Y обнаружено соединение YRe_2 с гексагональной структурой типа $MgZn_2$, образующееся по перитектической реакции при 2520° С. Растворимость иттрия в рении при температуре перитектики меньше 1 ат. %.

Система рений—скандий перитектического типа с двумя металлическими соединениями Sc_5Re_{24} (χ-фаза) и $ScRe_2$ (Лавес-фаза) [37]. Установлена узкая область существования твердых растворов (максимальная растворимость скандия в рении составляет 5—6 ат. %, рения в скандии — менее 1 ат. %); системы рений—гадолиний и рений—эрбий также относятся к перитектическому типу с наличием соединений соответственно $GdRe_2$ и $ErRe_2$, образующихся по перитектической реакции. Установлена незначительная взаимная растворимость компонентов в твердом состоянии [37].

Фазовые равновесия в системах с редкоземельными металлами подробно рассмотрены в работе [73].

Наряду с редкоземельными металлами большой интерес представляет взаимодействие элементов IIIВ группы — галлия и индия — с тугоплавкими металлами. Этому вопросу посвящено большое количество работ. Здесь же отметим, что индий и галлий характеризуются большой химической активностью ко многим тугоплавким металлам. Они заметно растворяются в твердой фазе тугоплавких металлов, а также образуют с ними большое количество химических соединений различных типов. В системе молибден—галлий существуют два металлических соединения: Mo_3Ga, $MoGa_3$, образующиеся по перитектическим реакциям при 1720 ± 20 и 835 ± 5° С соответственно. Растворимость галлия в молибдене при 1275° С составляет 1,75 ат. % и возрастает до 10,34 ат. % при 1700° С [368].

Взаимодействие металлов VA и VIA групп с металлами IVA группы. Тугоплавкие металлы IVA группы (титан, цирконий и гафний), как известно, являются полиморфными. Низкотемпературная модификация их имеет гексагональную плотноупакованную решетку, а высокотемпературная — объемно-центрированную кубическую. Металлы VA и VIA групп образуют непрерывный ряд твердых растворов с изоморфной им высокотемпературной β-модификацией титана и ограниченные твердые растворы с α-титаном (гексагональная плотноупакованная решетка). Исключение представляет система титан—вольфрам, в которой наблюдается ограниченная растворимость вольфрама в обеих модификациях [272]. В системе титан—хром образуется соединение с температурой плавления 1350° С [273]. В остальных системах с участием металлов IVA и VIA групп промежуточные фазы отсутствуют.

Взаимодействие металлов VA с металлами IVA группы представлено на рис. 45 [116, 274]. В системе гафний—ванадий установлено соединение HfV_2, образующееся конгруэнтно при 1580° С и не имеющее области гомогенности [275].

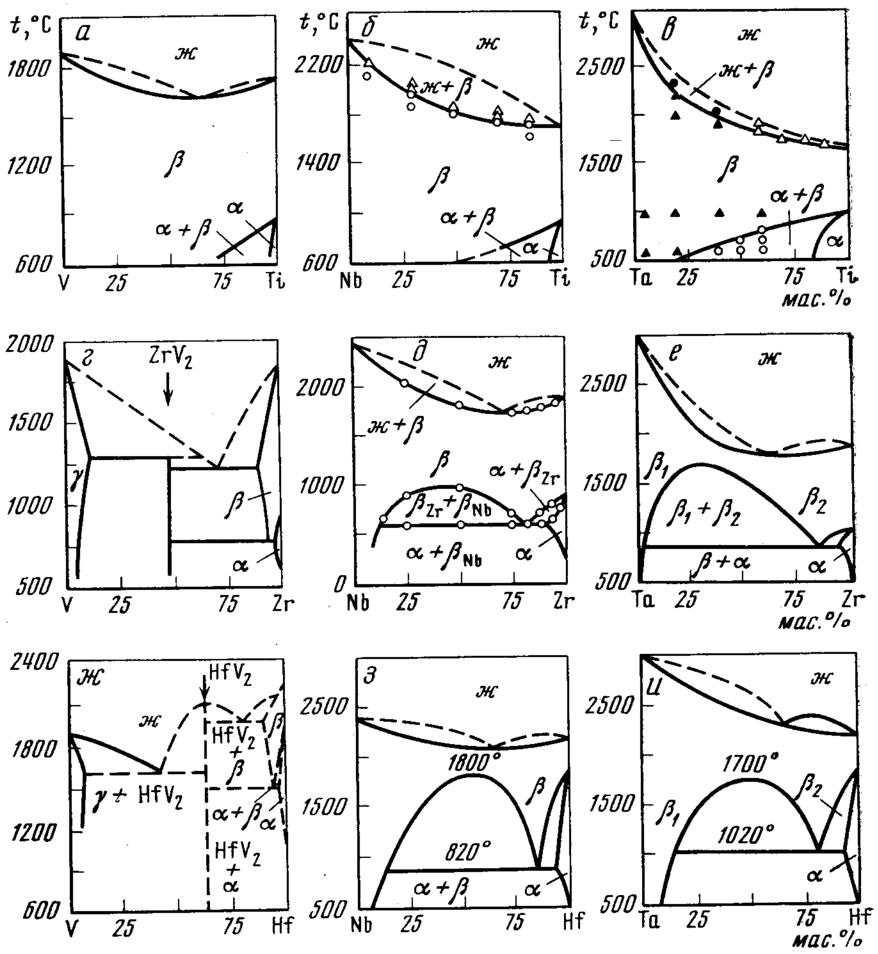


Рис. 45. Диаграммы состояния систем ванадий—титан (*а*), ниобий—титан (*б*), тантал—титан (*в*), ванадий—цирконий (*г*), ниобий—цирконий (*д*), тантал—цирконий (*е*), ванадий—гафний (*ж*), ниобий—гафний (*з*), тантал—гафний (*и*)

С высокотемпературной модификацией циркония (оцк решетка) ниобий (VA группа) образует непрерывный ряд твердых растворов, а с α-модификацией (гпу решетка) — ограниченные твердые растворы замещения, как и при взаимодействии с титаном.

На рис. 45, *д* представлена диаграмма состояния системы ниобий—цирконий. Исследована диаграмма состав—свойство (критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние) системы ниобий—цирконий и установлена предельная растворимость циркония в температурном интервале 600—800° С [276].

Ряд твердых растворов между α-цирконием и танталом распадается по монотектоидной реакции при 800° С. Максимальная растворимость тантала в β-цирконии меньше 2% и понижается до 0,5% при 735° С. Предельная растворимость циркония в тантале при комнатной температуре меньше 2%. Диаграмма состояния системы тантал—цирконий представлена на рис. 45, *е* [277].

Характер физико-химического взаимодействия в системах тантал—гафний и ниобий—гафний аналогичен системам тантал—цирконий и ниобий—цирконий.

Металлы VIA группы (хром, молибден и вольфрам), которые являются более электроотрицательными элементами по отношению к цирконию, чем металлы VA группы, образуют ограниченные твердые растворы с обеими модификациями циркония. На рис. 46 приведены полные диаграммы состояния систем цирконий—молибден и цирконий—вольфрам [278]. В системах обнаружены инконгруэнтно плавящиеся соединения $ZrMo_2$ (температура плавления 1880° С) и ZrW_2 (температура плавления 2175°). Растворимость молибдена в α-цирконии при всех температурах не превышает 0,18 мас.%, растворимость вольфрама в α-цирконии меньше 0,5 мас.% при всех температурах. Растворимость молибдена и вольфрама в α-цирконии при эвтектической температуре составляет соответственно 22 и 8 мас.% Образование соединений $ZrMo_2$ и ZrW_2 в соответствующих системах происходит по перитектическим реакциям: жидкий расплав + твердый раствор на основе молибдена (вольфрама) → $ZrMo_2(ZrW_2)$. Растворимость циркония в молибдене и вольфраме менее 10 мас.%.

Исследованы высокотемпературные области диаграмм состояния систем цирконий—молибден и гафний—молибден [279]. Перитектические реакции ж + α (Mo) ⇄ $ZrMo_2$ и ж + α (Mo) ⇄ $HfMo_2$ в сплавах этих систем протекают при 1918 и 2206° С, а перитектическим точкам отвечает содержание молибдена 54 ± 1 и 61 ± 3 ат.% соответственно. Эвтектика β (Zr) + $ZrMo_2$ в системе цирконий—молибден кристаллизуется при 1551 ± 2° С и 29,0 ± 0,5 ат.% молибдена, эвтектика β (Hf) + $HfMo_2$ в системе гафний—молибден — при 1896 ± 3° С и 40,5 ат.% молибдена. Термодинамическая активность молибдена в жидких цирконий-молибденовых сплавах имеет положительное отклонение от закона Рауля.

Диаграмма состояния системы вольфрам—гафний была исследована в работах [280, 281]. Данные работ очень близки. В этой системе также установлено образование соединения HfW_2 со структурой, изоморфной $ZrMo_2$ и ZrW_2 (кубическая решетка C15 типа $MgCu_2$). Соединение образуется по перитектической реакции при температуре 2540° С: расплав + твердый раствор на основе вольфрама → HfW_2 [281]. Растворимость гафния в вольфраме при перитектической температуре составляет 6—15 мас.%, растворимость вольфрама в β-гафнии при эвтектической температуре — около 11—14 мас.%.

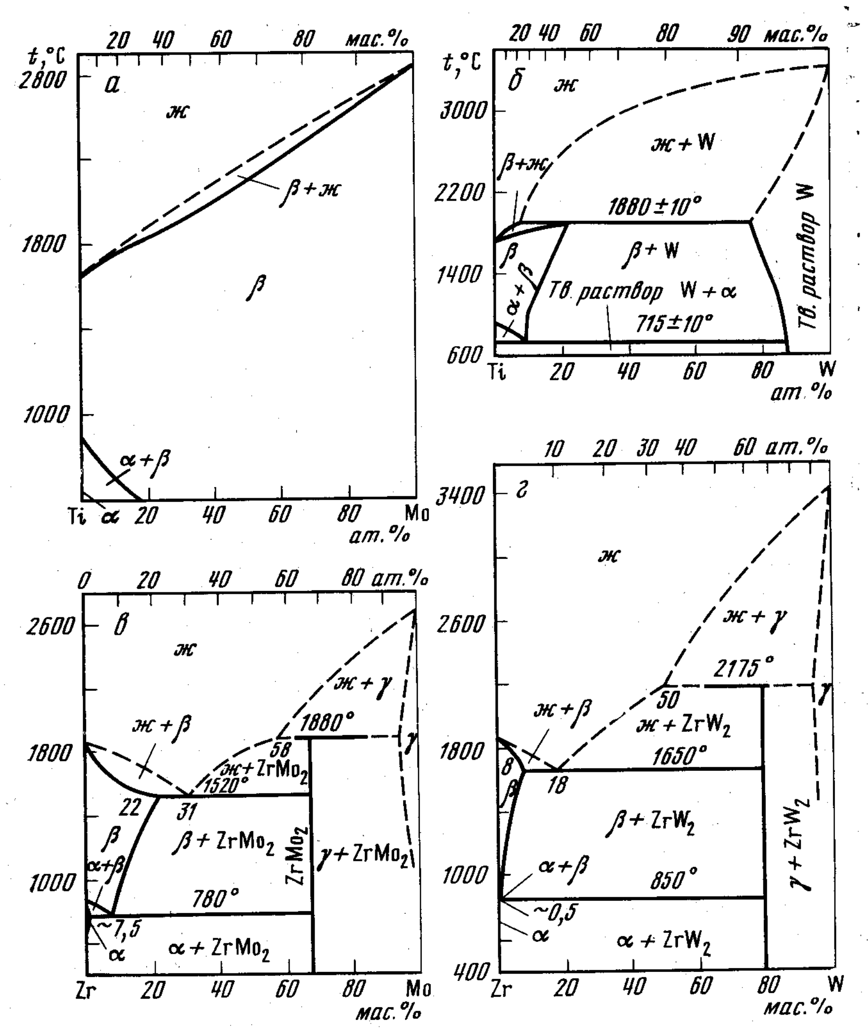


Рис. 46. Диаграммы состояния систем молибден—титан (*а*), вольфрам—титан (*б*), молибден—цирконий (*в*) и вольфрам—цирконий (*г*)

В системе гафний—молибден, по перитектической реакции, протекающей при 2040° С, образуется соединение $HfMo_2$, которое претерпевает полиморфное превращение. Температура полиморфного превращения зависит от состава в области гомогенности (60—65 ат. % молибдена) и изменяется в пределах 1780—1860° С [282]. $HfMo_2$ относится к фазам Лавеса. Высокотемпературная модификация имеет структуру $MgNi_2$, а низкотемпературная — $MgCu_2$. Фаза со структурой $MgZn_2$ не обнаружена [282]. В системе

молибден—гафний эвтектический состав находится при 50 ат.% гафния [283].

Большой интерес представляет система ниобий—олово в связи со сверхпроводящими свойствами этих сплавов (см. гл. II). Сплавы состава Nb_3Sn исследовались в координатах температура—давление при 800—2200° С и 20—70 кбар [284]. Установлены ранее неизвестные фазы с гцк решеткой, структурой типа β-вольфрама и тетрагональной структурой.

Взаимодействие металлов VA и VIA групп с металлами VIII группы. В системах с участием палладия и металлов VA группы установлено наличие широкой области твердых растворов, а также нескольких металлических соединений. Растворимость металлов VA группы в палладии снижается с увеличением их атомного номера. Так, максимальная растворимость ванадия в палладии составляет 58 ат.% [285], ниобия — 40 ат.% [209], тантала — 18 ат.% [73, 208].

Металлы VA группы, обладающие бо́льшим атомным радиусом, чем палладий, образуют с палладием σ-фазу. В системе палладий—ниобий σ-фаза соответствует 60 ат.% ниобия, а в системе палладий—тантал — 70 ат.% тантала.

Ванадий, имеющий по сравнению с палладием меньший атомный радиус, образует с палладием соединение типа β-вольфрама (PdV_3), близкое по структуре к σ-фазе [285]. В системе палладий—ванадий имеются также соединения Pd_2V и Pd_3V (изоморфное соответствующему соединению Pd_3Ta в системе палладий—тантал).

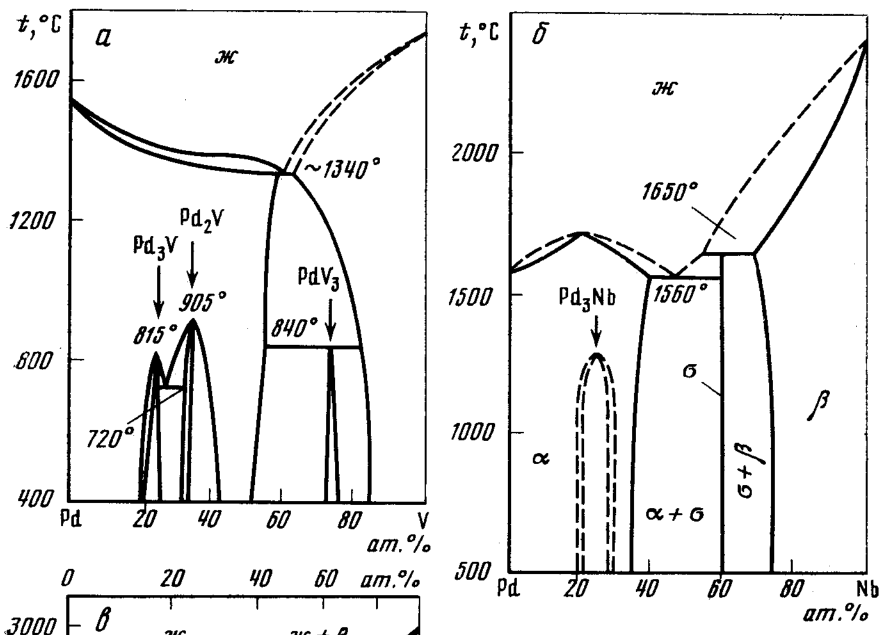
В системах металлов VA группы с палладием, кроме σ-фазы, наблюдается образование еще ряда соединений. В системах палладий—ванадий, палладий—ниобий, палладий—тантал установлено четыре соединения [287]. Например, в системе палладий—тантал помимо σ-фазы имеются соединения PdTa (оцк решетка с параметрами: $a = 3{,}28$ кХ, $c = 6{,}00$ кХ, $c/a = 1{,}84$), Pd_3Ta (тетрагональная кристаллическая структура типа $TiAl_3$, $a = 3{,}87$ кХ, $c = 7{,}94$ кХ, $c/a = 2{,}05$) и Pd_2Ta (кристаллическая структура не расшифрована) [286].

Диаграммы состояния перечисленных систем представлены на рис. 47.

В системе ванадий—платина установлено существование четырех соединений [288]. V_3Pt образуется по перитектической реакции. Эвтектика в системе состоит из V_3Pt и твердого раствора на основе платины. В результате упорядочения твердого раствора на основе платины образуются соединения Н. С. Курнакова VPt, VPt_2 и VPt_3.

Исследование сплавов системы ниобий—платина было ограничено определением линии ликвидуса со стороны платины. Линия ликвидуса проходит через максимум вблизи соединения $NbPt_3$ [209]. Можно предполагать, что эта система будет во многом аналогична системе ниобий—палладий.

Для сплавов тантала с иридием установлено наличие двух про-



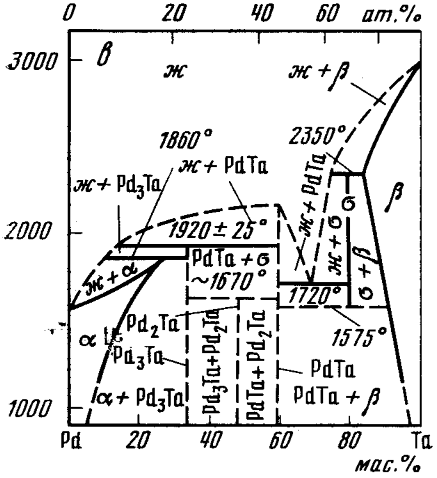


Рис. 47. Диаграммы состояния систем палладий—ванадий (*а*), палладий ниобий (*б*), палладий—тантал (*в*)

межуточных фаз: σ-фазы с областью гомогенности от 75 до 85 ат.% тантала [289] и соединения $TaIr_3$ с упорядоченной структурой типа $AuCu_3$ [289], σ-фаза образуется по перитектической реакции. Соединение $TaIr_3$ плавится конгруэнтно.

В сплавах системы тантал—платина обнаружено существование σ-фазы, а также соединения $TaPt_3$ [209].

Методами микроскопического, дифференциального термического, рентгеновского и микрорентгеноспектрального анализов изучена диаграмма состояния системы ванадий—родий [291]. Ванадий и родий обладают значительной взаимной растворимостью. В родии при 1740° С растворяется до 19,5 ат.% ванадия, а в ванадии при 1730° С — до 18 ат.% родия, причем с понижением температуры эта растворимость снижается незначительно (на 1,5—2 ат.%). В сплавах системы образуется шесть промежуточных фаз, протекает одна эвтектическая, пять перитектических, одна эвтектоидная и одна перитектоидная реакции. Кристаллическая структура VRh неизвестна. β-фаза на основе соединения V_3Rh обладает кубической структурой типа A15 (Cr_3O), гомогенна при 1520° С в интервале 61,0—75,5 ат.% ванадия. Фаза γ на основе соединения V_3Rh с кубической структурой типа ($AuCu_3$) гомогенна при 1300° С в интервале 23—33,5 ат.% ванадия. Фаза ε на основе соединения $(V_{0,75}Ph_{0,25})Rh$ с орторомбической структурой гомогенна при 1300° С в интервале 37—38 ат.% ванадия. Фаза α_2 на основе соединения $(V_{0,88}Rh_{0,12})Rh$ обладает тетрагональной структурой типа AuCu, гомогенна при 1300° С в интервале 40,5—47,5 ат.% ванадия.

В системах с участием металлов VA группы и гексагональных металлов рутения и осмия обнаружена большая растворимость этих металлов друг в друге, несмотря на различные типы кристаллических решеток. В системе ниобий—рутений при 50 ат.% рутения предполагается существование промежуточной фазы с тетрагональной структурой [209]. Аналогичный характер взаимодействия компонентов наблюдается и в системе тантал—рутений. В сплавах ниобий—осмий обнаружено существование σ-фазы в концентрационном интервале от 30 до 54 ат.% осмия и χ-фазы (структурный тип α-Mn) в интервале от 55 до 65 ат.% осмия. Фазы σ и χ обнаружены также и в сплавах системы тантал—осмий [28]; σ-фаза в этой системе устойчива от 1200° С до температуры плавления, χ-фаза устойчива во всем температурном интервале плавления. Растворимость тантала в осмии при 2200° С составляет 22 ат.%, растворимость осмия в тантале при этой же температуре — 14 ат.% [28, 292].

Компоненты сплавов системы хром—палладий [20?] образуют эвтектику, в которой богатый палладием твердый раствор кристаллизуется совместно с хромом. Растворимость палладия в хроме незначительна. При температуре ниже 570° С образуется соединение PdCr с тетрагональной гранецентрированной решеткой.

Для сплавов системы хром—платина [293] установлена область существования твердых растворов со стороны платины. Граница растворимости находится при 62 ат.% хрома. Начиная от 23 ат.% образуется упорядоченная фаза. Температура образования сверхструктуры неизвестна. Обнаружено образование соединения $PtCr_3$ с кристаллической структурой типа β-вольфрама; по обе стороны от соединения имеется эвтектика.

В системе иридий—хром [294] в отличие от сплавов системы платина—хром наблюдается образование двух металлических фаз. Предел растворимости хрома в иридии 27 ат.%. В области твердого раствора возникает упорядоченная фаза типа $AuCu_3$.

Между 31,5 и 58 ат.% хрома расположена область гомогенности ε-фазы с гексагональной плотнейшей упаковкой. Второй металлической фазой является $IrCr_3$. Область существования твердых растворов на основе этого соединения лежит в пределах 72,5—78,5 ат.% хрома. $IrCr_3$ кристаллизуется в решетку типа β-вольфрама, как и соединение $PtCr_3$.

В сплавах родий—хром [293] также образуется ε-фаза с гексагональной плотнейшей упаковкой; ε-фаза имеет широкую область гомогенности (от 24,4 до 60 ат.% хрома). Соединение, изоморфное $PtCr_3$ и $IrCr_3$, в этой системе не обнаружено.

Интересной особенностью взаимодействия рутения с хромом является тот факт, что гексагональная решетка рутения растворяет большое количество хрома с оцк решеткой. В этой системе найдены металлические соединения Cr_3Ru, σ-фаза (Cr_2Ru) и Cr_4Ru [209].

При исследовании диаграммы состояния системы хром—осмий [209] установлено существование двух металлических соединений: CrOs со структурой типа β-вольфрама и Cr_2Os (σ-фаза). Максимальная предельная растворимость осмия в хроме 28 мас.%, а хрома в осмии — 22 мас.%.

Системы молибдена с палладием [295] и платиной [296] (рис. 48) характеризуются широкой областью твердых растворов со стороны палладия и платины.

В сплавах молибдена с родием и иридием наблюдается значительная взаимная растворимость компонентов [297]. В системе молибден—иридий образуется ε-фаза с широкой областью гомогенности соединения $MoIr_3$ и Mo_3Ir. В системе молибден—родий существует ε-фаза с областью гомогенности 18—55 ат.%.

Система молибден—осмий исследовалась в работе [209]. Максимально в молибдене растворяется 19,5 ат.% осмия при эвтектической температуре 2380°, максимальная растворимость молибдена в осмии 52 ат.%. В системе образуются промежуточные σ- и β-фазы с кристаллической решеткой β-вольфрама (Mo_3Os). Область однородности σ-фазы при 1000° от 30 до 39 ат.% осмия.

В системе молибден—рутений обнаружена только одна σ-фаза. Система характеризуется широкой взаимной растворимостью компонентов. Максимальная растворимость молибдена в рутении 50 ат.% при 1600° С, а рутения в молибдене — 30 ат.% [209].

Вольфрам с платиной и палладием не образует металлических соединений. Диаграммы состояния этих металлов перитектического типа с ограниченной растворимостью металлов друг в друге. При этом со стороны палладия и платины наблюдаются широкие области твердых растворов.

На рис. 49, *а* приведена диаграмма состояния системы вольфрам—палладий [298], а на рис. 49, *б* — вариант диаграммы вольфрам—платина по совокупности данных различных исследователей [238]. Полная диаграмма состояния системы вольфрам—иридий построена в работе [299]. Максимальная растворимость вольфрама

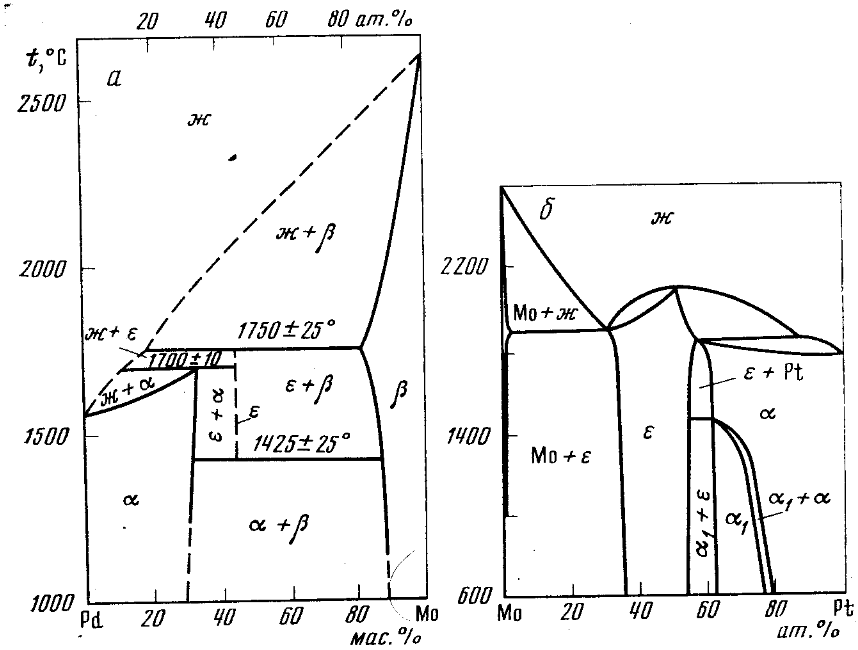


Рис. 48. Диаграммы состояния систем молибден—палладий (*а*), молибден—платина (*б*)

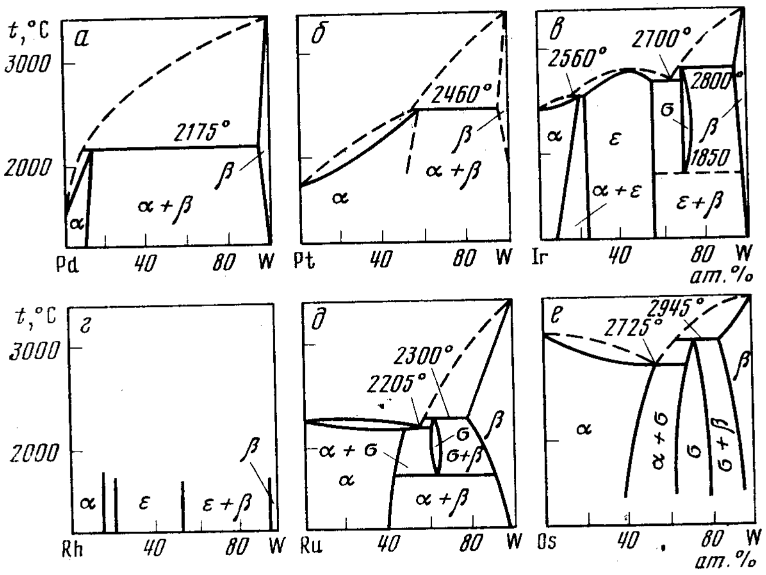


Рис. 49. Диаграммы состояния систем вольфрам—палладий (*а*), вольфрам—платина (*б*), вольфрам—иридий (*в*), вольфрам—родий (*г*), вольфрам—рутений (*д*), вольфрам—осмий (*е*)

в иридии 22 ат.%, растворимость уменьшается с понижением температуры и при 1000° С составляет около 10% вольфрама; растворимость иридия в вольфраме незначительна. Установлено [300] существование в системе σ-фазы наряду с ε-фазой, обнаруженной в более ранней работе [72]. σ-фаза существует при высоких температурах в узком концентрационном интервале (69—71 ат.% вольфрама).

Диаграмма состояния системы вольфрам—родий до сих пор не исследована полностью. Установлено существование в системе ограниченных твердых растворов со стороны вольфрама и родия и металлического соединения типа ε-фазы (гпу решетка [299]), которое имеет широкую область гомогенности. Максимально в родии растворяется 12 ат.% вольфрама, растворимость родия в вольфраме незначительна.

Диаграммы состояния вольфрама с гексагональными рутением и осмием во многом аналогичны. При температуре 2300° С в системе вольфрам—рутений [297] по перитектической реакции образуется σ-фаза. Максимально в рутении растворяется 48 ат.% вольфрама, растворимость рутения в вольфраме составляет 18 ат.%.

В системе вольфрам—осмий [238] σ-фаза также образуется по перитектической реакции при температуре 2945° С. Однако σ-фаза не претерпевает распада, как в системе вольфрам—рутений; концентрационный интервал существования σ-фазы значительно шире. Максимальная растворимость вольфрама в осмии 48 ат.%, а осмия в вольфраме — 15 ат.%.

Для систем вольфрама с тугоплавкими металлами VIII группы характерно образование σ- и ε-фаз. В системе родий—вольфрам по аналогии с системой иридий—вольфрам можно ожидать образования высокотемпературной σ-фазы.

Несмотря на различные кристаллические структуры вольфрама и металлов VIII группы, наблюдается значительная растворимость вольфрама в металлах VIII группы. Особенно велика растворимость в гексагональных рутении и осмии. Взаимодействие платиновых металлов VIII группы с элементами периодической системы подробно рассмотрено в работе [209].

Взаимодействие металлов VA и VIA групп с железом рассмотрено в работе [301]. При исследовании системы железо—молибден [302] установлен концентрационный интервал гомогенности μ-фазы (Fe_7Mo_6), который составляет 57—61,5 ат.%. χ-фаза стабильна при температурах выше 1250° и область ее гомогенности расширяется с ростом температуры, достигая при 1300° 62—65,5 ат.%; σ-фаза стабильна при температуре выше 1235° и содержит 45 ат.% железа. При 1300° в α-железе растворяется 17,9 ат.% молибдена, а в молибдене при этой же температуре растворяется 8 ат.% железа.

Используя программу ЭВМ, а также данные по термодинамическим параметрам железа и хрома и сплавов системы железо—хром в приближении регулярных растворов, рассчитали часть

диаграммы состояния системы железо—хром со стороны, богатой железом [303].

Резюмируя характер физико-химического взаимодействия тугоплавких металлов VA—VIA групп с металлами VIII группы, можно отметить некоторые общие черты:

1) значительную растворимость металлов VA—VIA групп в металлах VIII группы, особенно в гексагональных рутении и осмии (последнее обстоятельство пока не находит полного объяснения);

2) ограниченную растворимость металлов VIII группы в металлах VA — VIA групп;

3) образование в ряде систем нескольких металлических соединений, в том числе χ-фаз с гпу решеткой, σ-фаз или фаз со структурой типа β-вольфрама.

Образование σ-фазы зависит от следующих условий: атомные диаметры сплавляемых элементов не должны превышать 8% и один из двух металлов должен иметь оцк решетку, в то время как другой — гцк решетку (по крайней мере одна из аллотропических модификаций этого элемента).

Работы Савицкого с сотрудниками, Рауба и других исследователей показали, что σ-фаза образуется при условии, когда один элемент имеет оцк решетку, а другой — гпу решетку [26, 305, 118, 212].

Высказывается мнение [304], что σ-фаза является электронным соединением с отношением валентных электронов и атомов, равным 1,7.

3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РЕНИЯ С ДРУГИМИ ТУГОПЛАВКИМИ МЕТАЛЛАМИ

Рений занимает особое место среди тугоплавких металлов благодаря его исключительному влиянию на пластические свойства вольфрама и молибдена. Ниже будут рассмотрены некоторые закономерности взаимодействия рения с тугоплавкими металлами. Детально вопросы взаимодействия рения с тугоплавкими металлами изложены в работах [108, 305, 306, 307, 308].

Характерной особенностью взаимодействия рения с металлами IV—VIA групп является образование в соответствующих двойных системах σ- и χ-фаз (структурный тип α-Mn). В системах с металлами IV группы (цирконий, гафний) образуются также фазы Лавеса со структурой типа $MgZn_2$; все эти соединения плавятся инконгруэнтно.

Интересной особенностью гексагонального металла рения является его высокая растворимость в металлах VA и VIA групп с оцк решеткой: например, растворимость рения в ванадии составляет 65 ат.%, в вольфраме при 1100° С растворяется до 32 мас.% рения [305]. Такая высокая растворимость для металлов с различ-

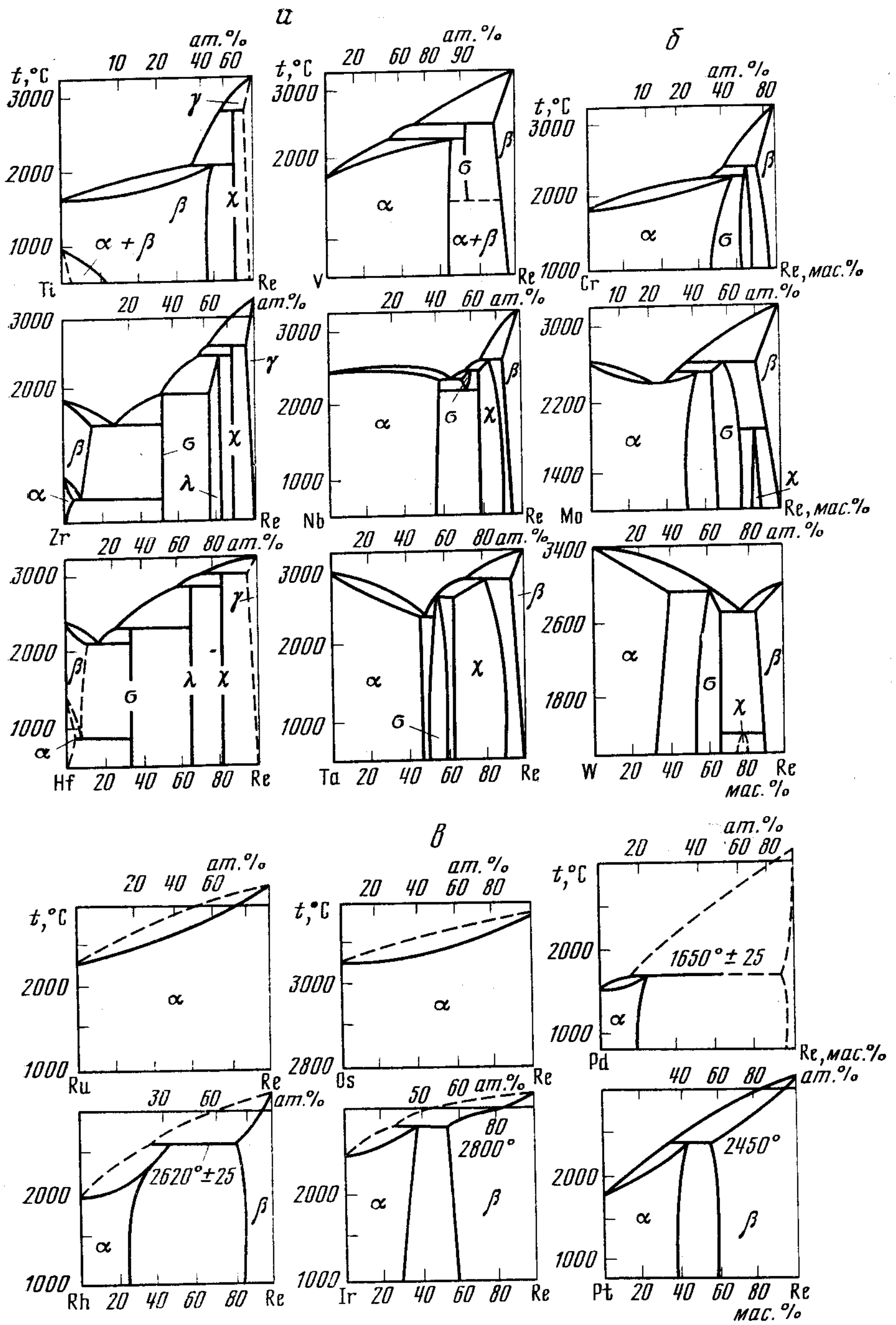


Рис. 50. Диаграммы состояния систем рения с переходными металлами IVA и VA групп (*а*), VIA группы (*б*), VIII группы (*в*)

ной кристаллической структурой наряду с высокой растворимостью ряда оцк металлов в гексагональных рутении и осмии является своего рода уникальным явлением среди металлических систем. Эти факты пока не находят достаточно убедительного теоретического обоснования. Растворимость рения в изоморфных α-модификациях титана, циркония и гафния очень мала (0,5—0,4 ат.%), в то время как растворимость его в высокотемпературных модификациях этих металлов с оцк решеткой значительно больше и достигает 50 ат.% в системе с титаном [305].

С благородными тугоплавкими металлами (VIII группа) рений взаимодействует с образованием или непрерывного ряда твердых растворов, или ограниченных твердых растворов. Промежуточных фаз в этих системах не образуется. В системах рения с изоморфным рутением и осмием наблюдается непрерывный ряд твердых растворов замещения. Диаграммы состояния систем родий—рений, иридий—рений, палладий—рений и платина—рений являются диаграммами перитектического типа с заметной областью существования твердых растворов этих металлов друг в друге. Основные диаграммы состояния рения с переходными металлами приведены на рис. 50 [209, 305].

Большой интерес представляет изучение взаимодействия химического аналога рения — марганца с вольфрамом и молибденом, с которыми марганец образует ограниченные твердые растворы.

Взаимодействие другого аналога рения—технеция с элементами периодической системы рассмотрено в работе [369]. Видимо, характер этого взаимодействия в значительной мере аналогичен взаимодействию рения, однако практически полное отсутствие соответствующих диаграмм состояния не позволяет сделать окончательного заключения. С металлами VIII группы технеций не образует металлических соединений, при этом с гпу металлами — рутением и осмием образует непрерывные ряды твердых растворов. В системах технеция с металлами IIIA—VIA групп образуются одно или несколько соединений со сложной кристаллической структурой. Соединения технеция с переходными металлами, как правило, относятся к типам σ-, χ - и λ-фаз.

4. НЕКОТОРЫЕ ТРОЙНЫЕ И МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

Большинство промышленно важных сплавов относится к сложным системам, состоящим из нескольких компонентов. Поэтому определенный интерес представляет рассмотрение некоторых тройных и многокомпонентных систем редких металлов, на основе которых разрабатывается ряд наиболее перспективных сплавов.

В системе ниобий—молибден—вольфрам [110] установлен непрерывный ряд твердых растворов. На рис. 51, *а* показаны проекции изотерм солидуса на концентрационный треугольник системы ниобий—молибден—вольфрам; наиболее высокие температуры имеют сплавы вольфрамового угла. Как видно на рис. 51, *б*, на котором представлены изосклеры системы ниобий—молибден—вольфрам, максимальной твердостью обладают сплавы в средней части диаграммы и прилегающие к ниобий—вольфрамовой стороне треугольника.

В системе ниобий—молибден—ванадий [309] наблюдается образование непрерывного ряда твердых растворов. Проекции изотерм солидуса на концентрационный треугольник системы ниобий—молибден—ванадий представлены на рис. 52.

Исследованы изотермические сечения систем молибден—палладий—ванадий, молибден—палладий—ниобий [310]. Установлены широкие области твердых растворов на основе палладия и сплавов молибдена с ниобием, молибдена с ванадием, а также двух- и трехфазные области.

В тройной системе вольфрам—молибден—хром [311] установлена область распада тройного твердого раствора, состоящая из смеси тройных твердых растворов ($\alpha_1 + \alpha_2$) с оцк решеткой (рис. 53).

Непрерывный ряд твердых растворов установлен в системах вольфрам—молибден—тантал, вольфрам—молибден—ванадий и ванадий—ниобий—тантал [26, 274].

Диаграмма состояния системы рутений—осмий—рений является примером неограниченной растворимости в жидком и твердом состояниях трех гексагональных металлов [209].

В системе вольфрам—молибден—рений образуется тройной твердый α-раствор с оцк решеткой [305]. Установлены области существования α-фазы и двухфазной области $\alpha + \sigma$ (рис. 54). В сплавах, расположенных в области тройного твердого α-раствора, образуются двойники деформации [305].

В системе иридий—вольфрам—рений существует область тройных твердых растворов на основе вольфрама [312]. Область тройной σ-фазы при 2100° С расширяется от стороны вольфрам—рений к стороне вольфрам—иридий. При 1500° С σ-фаза со стороны вольфрам—иридий распадается на α-твердый раствор и ε-фазу. В системе рутений—рений—вольфрам установлена широкая область существования твердых растворов и σ-фазы [312].

В системе вольфрам—ниобий—цирконий [313] совместная растворимость вольфрама и циркония в ниобии понижается от 16—18 мас.% при 2000° С до 8—9 мас.% при 1100° С (рис. 55).

Показано, что система молибден—ниобий—цирконий аналогична системе вольфрам—ниобий—цирконий [314]. Обе системы характеризуются переходом моновариантных перитектических превращений $L + \alpha \rightarrow W_2Zr$ и $L + \alpha \rightarrow Mo_2Zr$ в эвтектические превращения $L \rightarrow \beta + W_2Zr$ и $L \rightarrow Mo_2Zr + \beta$, где L —

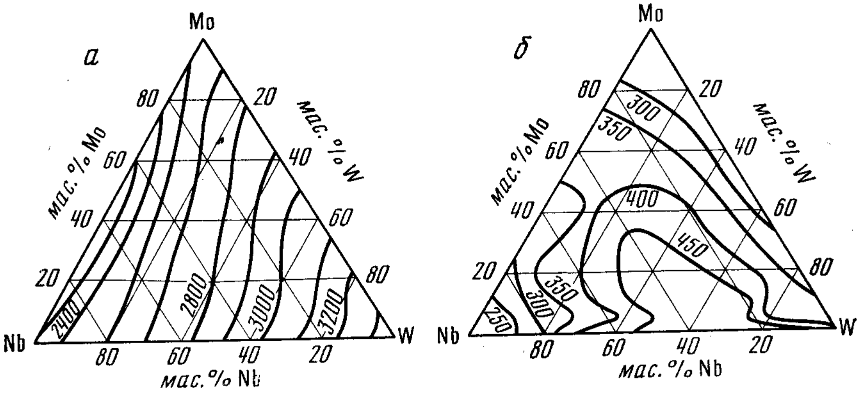


Рис. 51. Проекции изотерм солидуса на концентрационный треугольник систем ниобий—молибден—вольфрам (*а*) и линии, равной твердости сплавов той же системы (*б*)

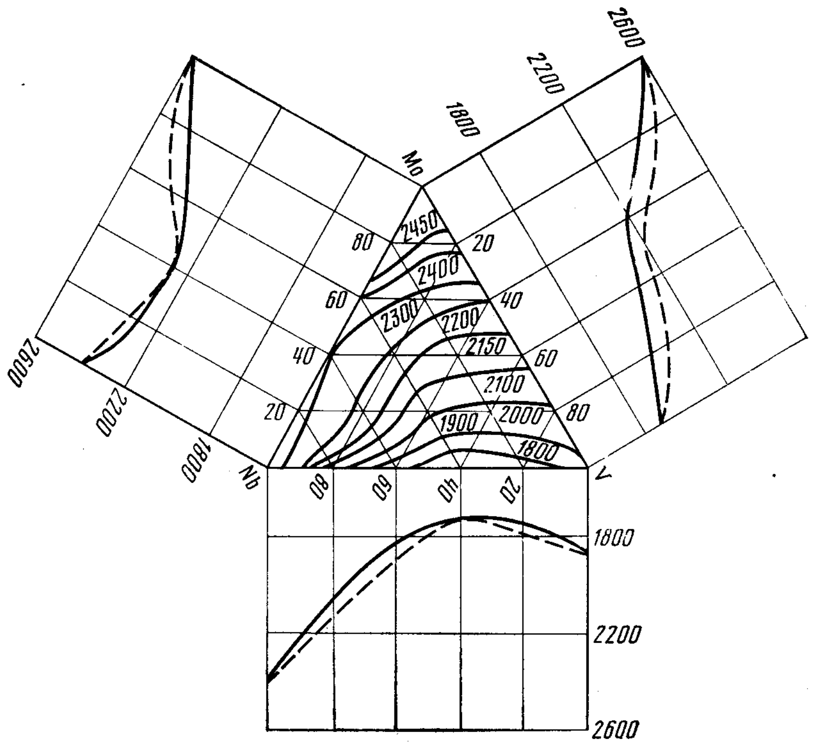


Рис. 52. Проекции изотерм солидуса на концентрационный треугольник системы ниобий—молибден—ванадий

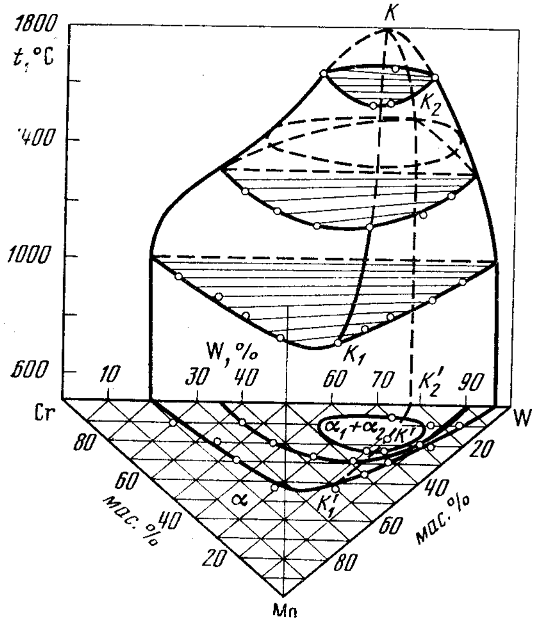


Рис. 53. Пространственная диаграмма расслоения тройных твердых растворов системы вольфрам—молибден—хром

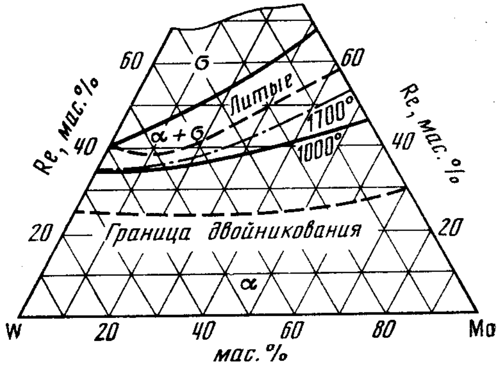
жидкость, а α и β — твердые растворы на основе вольфрама (или молибдена) и β-циркония.

На рис. 56 приведены [315] политермические разрезы и изотермический при 1000° С системы W—Mo—Zr. Эта система характеризуется переходом перитектического $L + \alpha \rightarrow W_2Zr$ и эвтектического $L \rightarrow \beta + W_2Zr$ превращений, протекающих в двойной системе вольфрам—цирконий при 2260 и 1640° С соответственно, в перитектическое $L + \alpha \rightarrow Mo_2Zr$ и эвтектическое $L \rightarrow \beta + Mo_2Zr$ превращения, протекающие в двойной системе молибден—цирконий при 1890 и 1570° С. Изоморфные соединения W_2Zr и Mo_2Zr с кристаллической решеткой типа $MgCu_2$ образуют между собой непрерывный ряд твердых растворов [315].

Вольфрам и титан обладают значительной совместной растворимостью в молибдене в твердом состоянии, которая несколько уменьшается при понижении температуры. Добавка молибдена к сплавам двойной системы вольфрам—титан увеличивает ограниченную растворимость компонентов в твердом состоянии до полной растворимости. При 1000° С непрерывные ряды твердых растворов между вольфрамом и β-титаном образуются при содержании молибдена, равном 25 мас.% [316].

В системе бор—вольфрам—иттрий образуется тройное соединение YWB_4 [317], которое находится в равновесии с двойными соединениями WB, W_2B_5, YB_4, YB_2. В системе бор—молибден—иттрий образуется аналогичное соединение $YMoB_4$. Оба соедине-

Рис. 54. Изотермический разрез системы вольфрам—молибден—рений при 1000° С



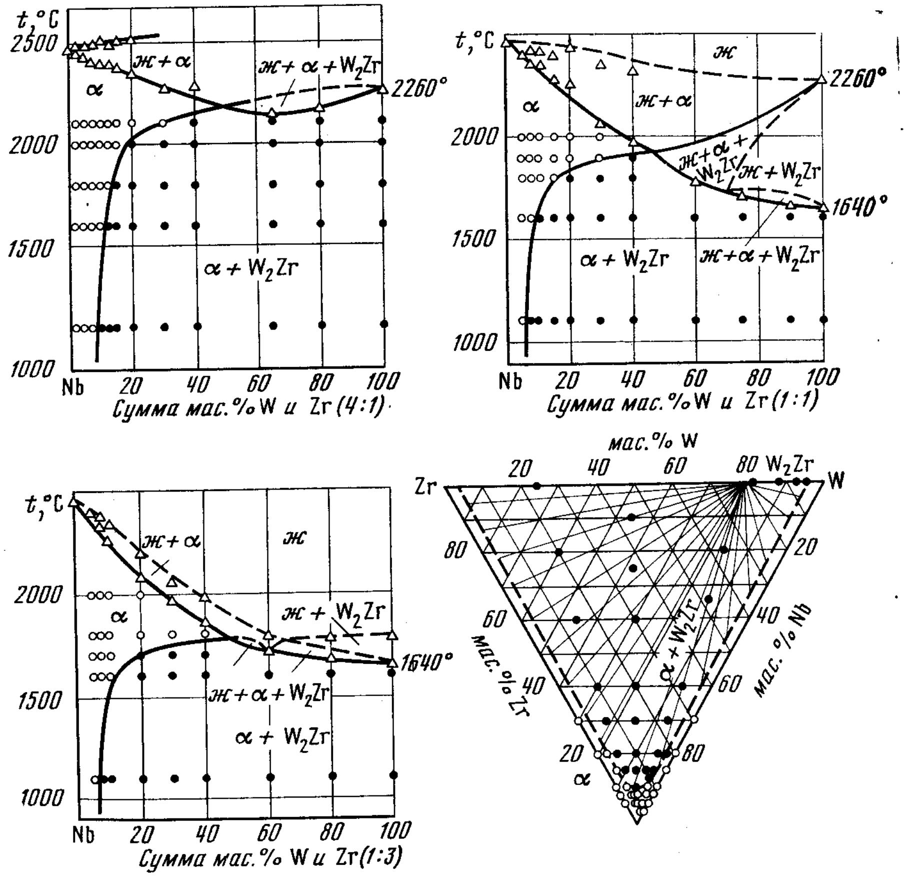
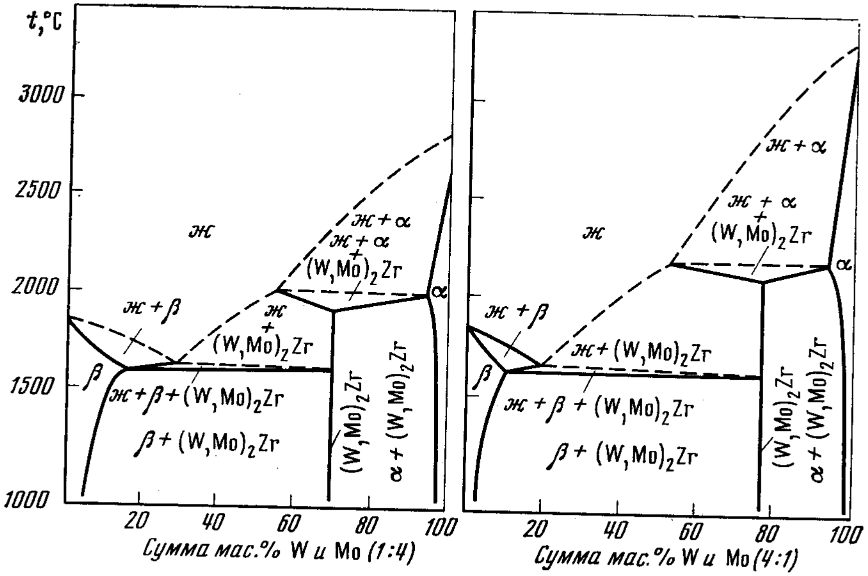


Рис. 55. Политермические и изотермический (при 1600° С) разрезы системы вольфрам—ниобий—цирконий



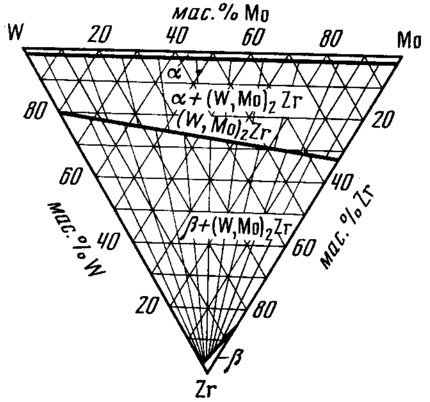


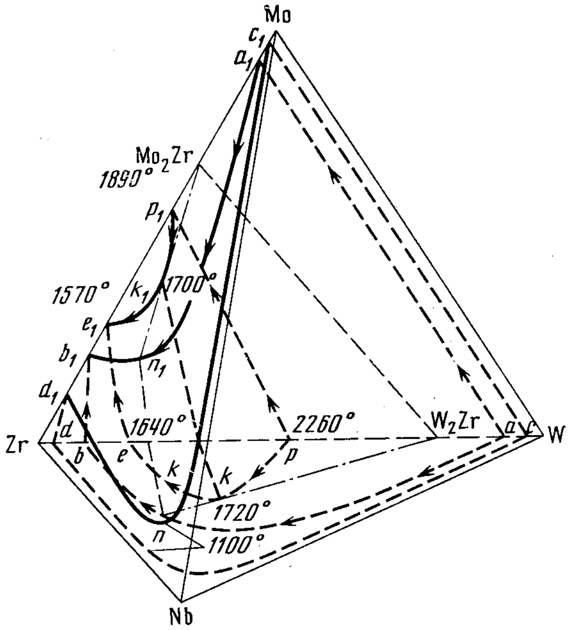
Рис. 56. Политермические и изотермический (при 1000° С) разрезы системы вольфрам—молибден — цирконий

ния имеют ромбическую решетку ($a = 6{,}037 \pm 0{,}005$ Å, $в = 11{,}66 \pm 0{,}01$ Å, $c = 3{,}598 \pm 0{,}004$ Å).

Тройные системы вольфрам—цирконий—титан и молибден—цирконий—титан были исследованы в работе [318].

Четверная система ниобий—вольфрам—молибден—цирконий была подробно исследована методами микроскопического и рентгеновского анализов, а также измерением микротвердости [319]. Исследованные сплавы имели однофазную или двухфазную структуру. Структура однофазных сплавов представляла собой четверной твердый раствор вольфрама, молибдена, циркония в ниобии. В структуре двухфазных сплавов наблюдалась избыточная фаза

Рис. 57. Политермический тетраэдр четверной системы ниобий — вольфрам — молибден — цирконий



(MoW)$_2$Zr, находящаяся в равновесии с четверным твердым раствором. Растворимость вольфрама, молибдена и циркония в ниобии значительно уменьшается с понижением температуры. Политермический тетраэдр четверной системы ниобий—вольфрам—молибден—цирконий представлен на рис. 57. При изучении молибденового угла четверной системы молибден—цирконий—ниобий—углерод по разрезу Mo—ZrC—NbC (до 8—10% карбидных фаз) [367] показано, что в равновесии с молибденовым твердым раствором находятся карбидные фазы (Zr, Nb)C и (MoNb)C с гцк и гпу кристаллическими решетками.

Проведено исследование четверной системы рений—рутений—осмий — α-кобальт. По предварительным данным рений, рутений и осмий образуют с гексагональной модификацией кобальта непрерывные четверные растворы [209].

Диаграмма состояний четверной системы молибден—ниобий—тантал—вольфрам [320] строилась следующим образом: от каждой точки тетраэдра, отвечающей определенному составу сплава четверной системы, откладывали в направлении четверной оси температуру начала плавления сплава. Для количественных расчетов строились комбинированные разрезы с использованием метода оптимальных проекций.

5. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ С ПРИМЕСЯМИ ВНЕДРЕНИЯ

Тугоплавкие и редкие металлы проявляют большую химическую активность по отношению к газам (азоту, кислороду, водороду) и углероду. Особенно большое химическое сродство к этим элементам наблюдается при повышенных температурах.

Есть основания предполагать, что достаточно активное взаимодействие переходных металлов с газами происходит также и при комнатной температуре (например, насыщение хрома азотом, титана — водородом).

Отметим, что примеси внедрения не всегда являются вредными. В ряде случаев они могут быть использованы в комбинации с другими легирующими добавками (термодинамически активными элементами) при разработке дисперсионно-твердеющих сплавов тугоплавких металлов.

Взаимодействие с кислородом. В подавляющем большинстве тугоплавкие металлы весьма склонны к окислению при нагревании на воздухе. Максимальную термодинамическую активность к кислороду проявляют редкоземельные металлы, а также титан, цирконий, гафний. Наиболее устойчивой против окисления из тугоплавких металлов является платина. При нагревании на воздухе платина практически не окисляется. Остальные металлы платиновой группы окисляются легко. У рутения заметное окисление происходит при 100° С, у иридия и родия — при 600° С. Осмий окисляется уже при комнатной температуре, и окислы его очень летучие, так же как и окислы рутения RuO_2 и RuO_4.

Из металлов IVA—VIIA групп хром — единственный металл, обладающий высоким сопротивлением окислению. Большинство тугоплавких металлов интенсивно окисляется при температуре выше 600° С.

Рассмотрим некоторые диаграммы состояния систем металл—кислород. Построение фазовых диаграмм тугоплавкий металл—газ встречает большие экспериментальные трудности и требует специальной аппаратуры. Таких диаграмм, построенных во всем интервале концентраций, единицы.

При окислении кислород не только располагается в металле в виде окислов (низших и высших), но и образует твердые растворы внедрения, широкие области которых наблюдаются в системах металлов IVA группы с кислородом. Растворимость кислорода в α-титане при 600—1700° С составляет примерно 14,5 ат.% [321]. При взаимодействии с кислородом титан образует несколько окислов: TiO_2, Ti_3O_5, Ti_2O_3, TiO.

Растворимость кислорода в металлах VA группы значительно меньше. Растворимость кислорода в ниобии при 775—1100° С изменяется в пределах 1,1—2,4 ат.% [322]. Температурная зависимость растворимости в интервале 750—1540° С может быть выражена уравнением [322]

$$\ln C_{max} = K - \Delta H/RT,$$

где C_{max} — предельная растворимость кислорода в твердом растворе ниобия, ат.%; K — константа, для ниобия равная 3,829; ΔH — теплота растворения (7700 ккал/г·атом).

Выше 1540 и ниже 750° С имеются отклонения от этой зависимости. Растворимость кислорода в ниобии изучалась также в работе [238]. В системе ниобий—кислород найдены окислы: Nb_6O, Nb_4O, NbO, NbO_2, Nb_2O_5 [323].

Растворимость кислорода в тантале составляет при 820° С 1,63 ат.% [324]. При содержании кислорода более 0,5 ат.% в структуре твердого раствора наблюдались окислы тантала, что связывается с сегрегацией атомов кислорода по границам зерен.

В системе тантал—кислород обнаружено [323] шесть различных фаз: α-фаза (твердый раствор на основе тантала с оцк решеткой), β-фаза (Ta_4O с орторомбической решеткой), γ-фаза (TaO со структурой типа NaCl), δ-фаза — TaO_2 со структурой рутила, ε-фаза, представляющая собой промежуточный окисел между TaO_2 и Ta_2O_5, и ξ-фаза со структурой типа U_3O_8. Установлено существование Ta_2O, Ta_6O и Ta_4O [323].

В системе ванадий—кислород установлено большое число окисных фаз [325]: β (от $VO_{0,18}$ до $VO_{0,35}$), γ ($VO_{0,53}$), δ (от $VO_{0,85}$ до $VO_{1,24}$), ε ($VO_{1,27}$), ξ (V_2O_3), η (V_3O_5), θ_n (V_nO_{2n-1}, где $4 \leqslant n \leqslant 8$), θ_5 (V_5O_9), θ (VO_2), K (V_6O_{13}).

Растворимость кислорода в ванадии в области температур от 1600 до 900° С изменяется от 3,2 до 0,8 ат.% [326].

В системе хром—кислород известно несколько соединений с разной кристаллической структурой: CrO_3, Cr_2O_3, CrO. При 500° С CrO_3 диссоциирует на Cr_2O_3 (с ромбоэдрической структурой) и кислород. Диаграмма состояния системы хром—кислород представлена в [327].

Большое число окислов образуют вольфрам и молибден. Среди кислородных соединений молибдена и вольфрама некоторые не подчиняются правилу валентности. Для молибдена известны семь окислов: MoO_3, Mo_9O_{26}, Mo_8O_{23}, Mo_4O_{11}, MoO_2, ε-фаза и Mo_3O [328]. Система вольфрам—кислород исследована в [327].

Для металлов VIA группы (хром, молибден, вольфрам) характерна ничтожная растворимость кислорода в твердом состоянии. Превышение пределов растворимости приводит к образованию окислов, располагающихся по границам зерен. Растворенный в твердом металле кислород увеличивает твердость, а располагающиеся по границам кристаллов хрупкие окислы часто катастрофически снижают прочность и деформируемость металлов (рис. 58) [329]. Определена также свободная энергия образования твердого раствора кислорода в молибдене, теплота и энтропия его растворения [329].

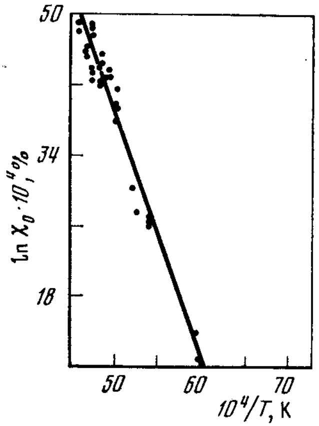


Рис. 58. Растворимость кислорода в молибдене

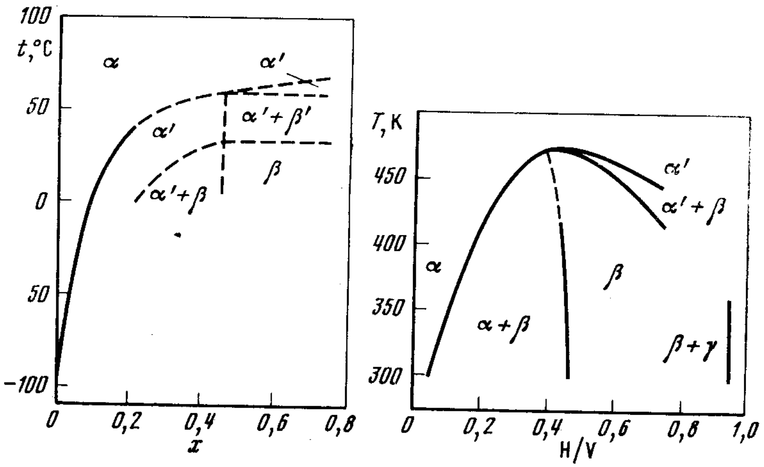


Рис. 59. Диаграммы состояния систем тантал—водород и ванадий—водород

Основные черты взаимодействия тугоплавких металлов с кислородом характерны и для сплавов на их основе. Однако для получения полной картины взаимодействия данного сплава с кислородом (или другим неметаллом) нужно знать соответствующие тройные и более сложные диаграммы фазовых равновесий. Построение таких диаграмм методически весьма сложно и еще только начинается, но по своей важности представляет первоочередную задачу физикохимии металлов.

Взаимодействие с водородом. Исследование взаимодействия редких металлов с водородом представляет в настоящее время интерес не только с точки зрения возможности работы сплавов в атмосфере, содержащей водород, но и в связи с потребностями современной техники в новых материалах — аккумуляторах водорода, геттерах электронных приборов и т. д. Подробные данные о взаимодействии водорода с переходными металлами содержатся в работе [330]. В гексагональном титане, так же как и в гексаго-

нальных цирконии и гафнии, при температурах, близких к комнатной, растворяется небольшое количество водорода. Растворимость увеличивается с ростом температуры. Широкие области растворимости водорода наблюдаются в высокотемпературных модификациях этих металлов (β-фаза). Установлено существование в системе титан—водород γ-фазы на основе гидрида TiH_2, а также существование гидридов ZrH_2, ZrH, Zr_4H и HfH_2 в соответствующих системах [330, 331]. Включения гидридов титана игольчатой формы резко снижают ударную вязкость металлов IVA группы и сплавов на их основе.

На основе измерения давления газа в равновесии с металлом в системе цирконий—водород определены кривые растворимости в интервале 725—950° C [332].

Металлы VA группы также проявляют к водороду значительную сорбционную способность, хотя и в меньшей степени, чем металлы IVA группы. Процесс поглощения водорода этими металлами активизируется предварительным нагреванием [330]. Максимальное содержание водорода в ванадии соответствует формуле $VH_{0,9}$ [330]. Гидрид ванадия, который отвечает примерно этой формуле, располагается в виде игольчатых выделений по границам зерен и принадлежит к наиболее вредным примесям для металлов VA группы. Растворимость водорода в ванадии не превышает 1,5 ат.% при 300K [333], что ниже данных, полученных ранее другими исследователями. Температурная зависимость растворимости водорода в ванадии выражается следующим уравнением:

$$\theta = \beta \exp(-\Delta H/RT) \exp(\Delta S^{-xs}/R),$$

где ΔS^{-xs} — относительная парциальная молярная энтропия, ΔH — энтропия растворимости водорода в ванадии.

Фазовые диаграммы состояния систем водород — тантал и водород—ванадий [334, 335] представлены на рис. 59. В системе водород—ванадий при температуре $<$200K обнаружена новая β-фаза, стабильная до 4K.

Характер взаимодействия ниобия с водородом примерно аналогичен системе ванадий—водород [336]. Установлено, что в системе ниобий—водород при давлении водорода 0—760 мм рт. ст. образуется ограниченный ряд твердых растворов; ниже 100° C образуется гидридная фаза α с орторомбической решеткой [330, 336]. При нагревании ванадия, ниобия и тантала в водороде металлы резко охрупчиваются вследствие выделения по границам зерен хрупкого гидрида. Поэтому водород является самой вредной примесью в металлах (и сплавах) VA группы.

Проводилось исследование тантала и ванадия с дейтерием [334, 335]. В системе дейтерий—тантал α- и α'-фазы имеют кубическую решетку, а β- и β'-фазы — искаженную оцк решетку. В системе ванадий—дейтерий при отношениях V/D 0,40 и 0,43 до 405K существуют β-, α- и α'-фазы.

Экспериментальные данные по растворимости и электропереносу водорода в металлах VA группы содержатся в обзорной работе [366]. В отличие от большинства переходных металлов установлено отсутствие изотопного влияния: растворимость водорода и дейтерия в ванадии, ниобии и тантале приблизительно одинакова.

Металлы VIA группы абсорбируют очень небольшое количество водорода. Гидриды этих металлов неустойчивы. Максимальное количество водорода, абсорбируемого хромом, составляет не более 0,45 мас.% [330]. Область существования твердого раствора внедрения не превышает 0,00001 мас.% [330]. Предполагаемый состав гидридов: CrH, CrH_2, CrH_3.

При исследовании взаимодействия водорода со сплавами систем циркония с ванадием, хромом, марганцем, железом, кобальтом и никелем установлено, что максимум сорбции водорода отвечает образованию соединений: $ZrNiH_3$, $ZrCoH_3$, $ZrCr_2H_{38}$, $ZrV_2H_{5,4}$, $ZrMn_2H_3$ [555]. При этом соединения $ZrCr_2H_{3,8}$, $ZrMn_2H_3$, $ZrCoH_3$ и $ZrV_2H_{5,4}$ характеризуются обратимым выделением водорода при температурах, более низких по сравнению с температурой разложения гидрида циркония.

Молибден при комнатной температуре инертен к водороду, но при повышенных температурах наблюдается поглощение водорода молибденом, хотя и в меньших количествах, чем для хрома [330].

Вольфрам поглощает водород в ничтожных количествах вплоть до 1500° С. Заметное поглощение водорода было обнаружено [330] при прокаливании вольфрамовой проволоки в атмосфере водорода при температуре выше 1300° С, что объясняется образованием гидрида вольфрама по эндотермической реакции. Есть данные [336] об образовании соединения WH_2.

У металлического рения отсутствует способность поглощать водород. Высказывается предположение о возможности получения гидридов рения с учетом успешного синтеза сложных соединений рения, содержащих гидридный водород [330].

Для металлов VIII группы характерно образование гидридов и очень ограниченных твердых растворов. Наибольшая абсорбирующая способность к водороду, которая используется в технике, проявляется у палладия и его сплавов. Среди тяжелых платиновых металлов (осмий, иридий, платина) максимальная растворимость водорода наблюдается у иридия [330]. Наиболее полно изучена система палладий—водород, в которой установлено существование твердого раствора на основе палладия (α-фазы с гранецентрированной решеткой) и богатой водородом β-фазы, также имеющей гранецентрированную решетку. Предполагают, что β-фаза является твердым раствором на основе соединения PdH [209].

Методом рентгеновского анализа и измерения давления диссоциации гидридов исследована система иттрий—цирконий—водород. В сплавах иттрия с цирконием при добавлении водорода в первую очередь идет процесс образования гидрида иттрия;

твердые растворы и гидриды иттрия и циркония имеют ограниченную взаимную растворимость при 700—900° С. Для двухфазных областей системы иттрий—цирконий—водород при одинаковом составе по водороду давление диссоциации повышается с увеличением содержания циркония и понижается с увеличением содержания иттрия [337].

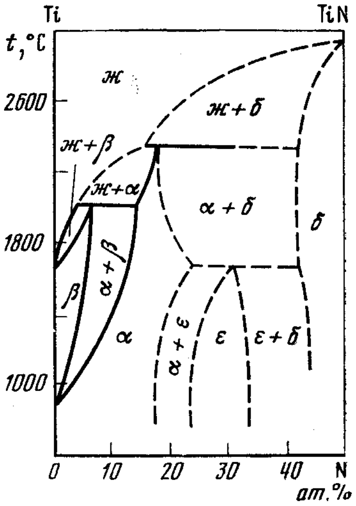


Рис. 60. Диаграммы состояния систем Ti—TiN

Взаимодействие с азотом. С азотом активно взаимодействуют металлы IVA группы.

Характер взаимодействия азота с металлами IVA группы — цирконием и гафнием — в общем аналогичен системе титан—азот (рис. 60) [338].

В системах металлов VA группы с азотом области существования твердых растворов внедрения очень ограничены. Исследована [339] растворимость азота в ванадии. Предельная растворимость азота в ванадии возрастает от 2,6 ат.% при 500° до 10,7 ат.% при 1500° С. Во всем исследованном интервале температур в равновесии с α-твердым раствором азота в ванадии находится β-нитрид V_3N с гексагональной решеткой. Растворимость азота в ниобии при 1200° С и давлении $2 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. составляет 0,7 ат.% [340, 341]. При 2200° С и давлении $3 \cdot 10^{-1}$ мм рт. ст. в ниобии растворяется 9,48 ат.% азота [342]; растворимость увеличивается с ростом температуры и давления азота. Азот образует в ниобии ряд промежуточных фаз внедрения.

Влияние гафния, молибдена и вольфрама на растворимость азота в ниобии рассматривается в [342].

В системе тантал—азот установлено существование четырех промежуточных фаз [344]: β-фаза (примерный состав $TaN_{0,05}$), γ-фаза (примерно отвечает Ta_2N и имеет плотноупакованную решетку), δ-фаза (с простой гексагональной решеткой, область гомогенности в пределах $TaN_{0,8}$—$TaN_{0,9}$) и ε-фаза (отвечает составу TaN). Конечный продукт, полученный при азотировании, оказался гомогенным при стехиометрическом составе TaN. Он может быть легко получен при 1000° С при условии исключения из реакции кислорода. В присутствии кислорода образуются оксинитриды или смесь нитридов и окислов тантала.

Зависимость между равновесным давлением, концентрацией азота и температурой в области танталового твердого раствора

может быть выражена следующим уравнением [322]:

$$C = p^2 \cdot 8 \cdot 10^4 \cdot \exp(-4{,}35 \cdot 10^4/T),$$

где C — в ат.% азота, p — в мм рт. ст., T — в К.

Из металлов VIA группы наибольшей сорбционной способностью к азоту обладает хром. Результаты исследований взаимодействия азота с хромом противоречивы, и диаграмма состояния системы хром—азот до сих пор не построена. Азот (свыше 0,005%) принадлежит к наиболее вредным примесям для хрома. По-видимому, хром поглощает азот из воздуха при обычной температуре.

Диаграммы состояния систем молибден—азот и вольфрам—азот в достаточной степени еще не изучены. При взаимодействии с азотом молибден образует нитриды Mo_3N, Mo_2N и MoN, которые являются фазами внедрения [343]; Mo_3N устойчив только до 600° С, а затем диссоциирует. При взаимодействии вольфрама с азотом образуются нитриды W_2N (устойчив до 400° С) и WN (до 600° С); W_2N имеет гцк решетку ($a = 4{,}118$ Å), W_2N — гексагональную структуру ($a = 2{,}893$, $c = 2{,}826$ Å, $c/a = 0{,}977$).

Взаимодействие с углеродом. Наряду с газовыми примесями тугоплавкие и редкие металлы проявляют большую химическую активность к углероду, который образует с ними твердые растворы внедрения и карбиды. Углерод резко влияет на ряд физических и химических свойств тугоплавких металлов; содержание углерода оказывает решающее влияние на температуру перехода вольфрама и молибдена из пластичного в хрупкое состояние; располагающиеся по границам зерен карбиды вызывают охрупчивание этих металлов.

В системах титана, циркония и гафния с углеродом существуют соединения TiC, ZrC и HfC с широкой областью гомогенности. Растворимость углерода в α- и β-модификациях этих металлов заметно увеличивается с температурой (рис. 61) [343].

Показано, что в процессе низкотемпературного отжига карбида титана со структурой типа NaCl (δ) формируется тригональная упорядоченная фаза (δ), принадлежащая к пространственной группе $R3m$ [556]. Стехиометрический состав возникшей фазы отвечает формуле Ti_8C_5, превращение $\delta \rightleftarrows \delta'$ отнесено к фазовым переходам первого рода.

При взаимодействии ванадия с углеродом образуются карбиды VC и V_2C; растворимость углерода в ванадии очень мала и составляет при 1000° С около 0,2 мас.%. В системе ниобий—углерод имеются два карбида NbC и Nb_2C. Растворимость углерода в ниобии — 0,75 ат.% при 1600° С [342]. Исследовано влияние гафния, молибдена и вольфрама на предел растворимости углерода в ниобии [342]. В тантале углерод также практически нерастворим и образует с ним два карбида: Ta_2C и TaC. В системе хром—углерод установлено существование трех карбидов: Cr_3C_2, Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$.

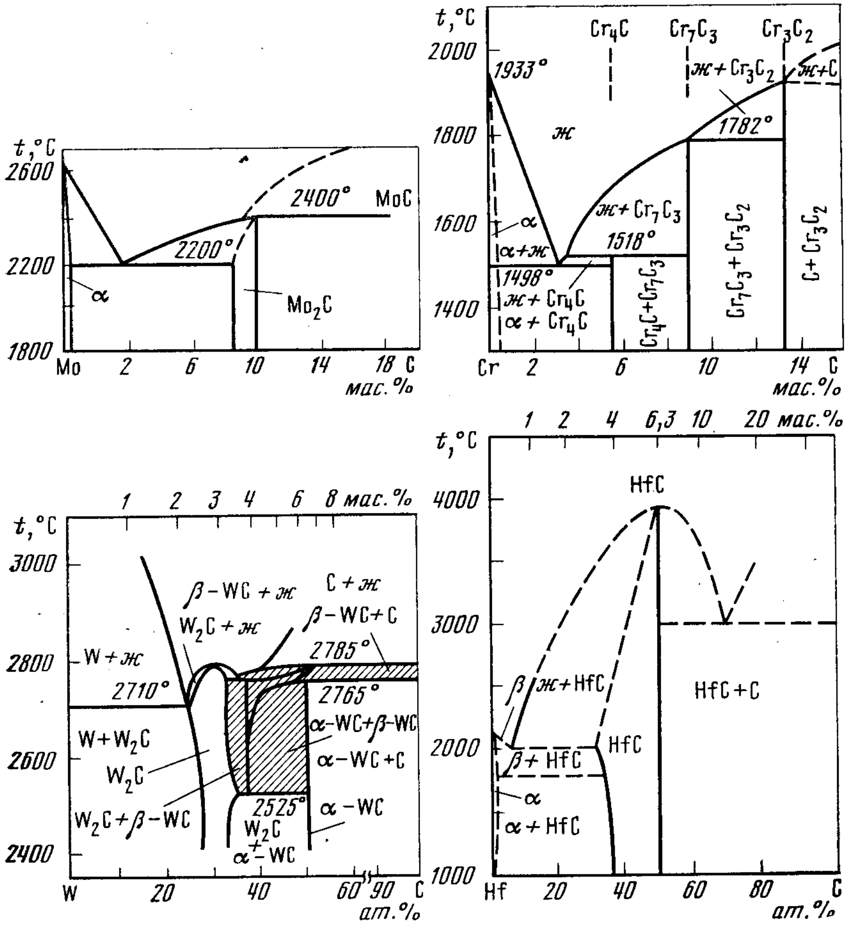


Рис. 61. Диаграммы состояния систем тугоплавких металлов с углеродом

С вольфрамом углерод образует карбиды W_2C и WC [345]. В системе вольфрам—углерод кристаллизуется две эвтектики [346]: ж $\rightleftarrows$ W + W_2C при 2710° С и 25 ат.% углерода и ж $\rightleftarrows$ $\beta WC_{0,8}$ + W_2C при 2760° С и 36 ат.% углерода (см. рис. 61). Установлена новая высокотемпературная фаза β-WC с гцк решеткой ($a = 4{,}215$ Å), образующаяся по перитектической реакции: ж + С $\rightleftarrows$ β-$WC_{0,8}$ при 2785° С [346]. При 2525° С происходит эвтектоидный распад β-$WC_{0,8}$-фазы: $\beta WC_{0,8} \rightleftarrows W_2C + \alpha WC$.

Подтверждено существование дикарбида Mo_2C и установлено образование высшего карбида молибдена Mo_3C_2, кристаллизующегося в кубическую решетку [347]. В процессе охлаждения этот карбид претерпевает два превращения с образованием Mo_2C.

Для вольфрама, молибдена и рения [348] характерно резкое возрастание растворимости углерода с повышением температуры (рис. 62). В вольфраме при 1800° С растворяется 0,1 ат.% углерода, а при 2600° С — 0,7 ат.%; в молибдене при 1650°— 0,2 ат.% углерода, а при 2100° С — 0,9 ат.%, в рении при 1600° С — 0,1 ат.%, при 2400° С — 4 ат.% [348].

Температурная зависимость растворимости углерода в вольфраме и молибдене [349]:

$$\ln C_{max} = 4{,}67 - 15{,}0 \cdot 10^3/T \text{ (для вольфрама)},$$
$$\ln C_{max} = 8{,}51 - 20{,}75 \cdot 10^3/T \text{ (для молибдена)}.$$

По теоретическим расчетам [349] растворимость углерода в в вольфраме и молибдене при комнатной температуре ничтожна и составляет соответственно 10^{-22} и 10^{-29}%.

Подробные данные о карбидах переходных металлов приведены в работе [40]. Карбиды TiC, ZrC и HfC характеризуются переменной растворимостью в молибдене в твердом состоянии, уменьшающейся при понижении температуры: растворимость TiC в молибдене уменьшается от 3 мас.% при 2290° С до 0,4% при 1250° С, ZrC — от 3,5 мас.% при 2260° С до 0,7% при 1250° С, HfC — от 3,3 мас.% при 2350° С до 0,5 при 1250° С [350]. Политермические разрезы Mo—TiC, Mo—ZrC и Mo—HfC приведены на рис. 63.

Характер взаимодействия в системах углерод—молибден—ниобий и углерод—молибден—ванадий носит одинаковый характер [351, 352]. Добавки ниобия и ванадия снижают растворимость углерода в молибдене в твердом состоянии. Особенно это заметно при высоких температурах. Во всех исследованных сплавах в равновесии с молибденовым твердым раствором обнаружена одна карбидная фаза $(MoNb)_2C$ в системе молибден—ниобий—углерод и $(MoV)_2C$ в системе молибден—ванадий—углерод. Эти соединения имеют гпу решетку.

Определенный интерес представляет исследование псевдобинарных систем, образуемых тугоплавкими карбидами [40, 353, 354]. На основе расчета параметров взаимодействия и энергий смешения в приближении регулярных растворов определены границы фазовых полей в системах TiC—ZrC, ZrC—HfC и HfC—TiC [355].

Наименьшая установившаяся ползучесть сплавов системы ZrC—TaC соответствует составам с 25—35 мол.% TaC [146].

Политермический разрез TiC—W является квазибинарным эвтектического типа. Эвтектика, состоящая из вольфрама и твердого раствора TiC и WC, кристаллизуется при 2700° С.

Рений увеличивает растворимость углерода в молибдене (рис. 64) [357, 358]. Никель также увеличивает растворимость углерода в молибдене [359, 360].

Исследование системы вольфрам—ниобий—углерод показало, что ниобий уменьшает растворимость углерода в вольфраме от

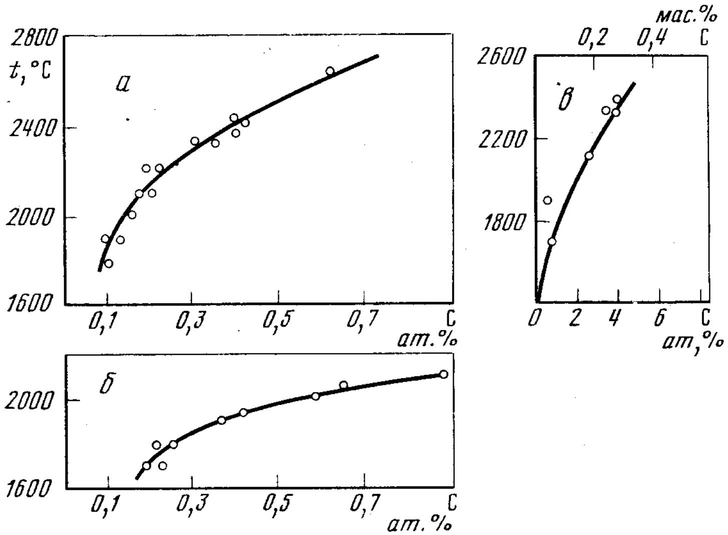


Рис. 62. Температурная зависимость растворимости углерода в вольфраме (а), молибдене (б) и рении (в)

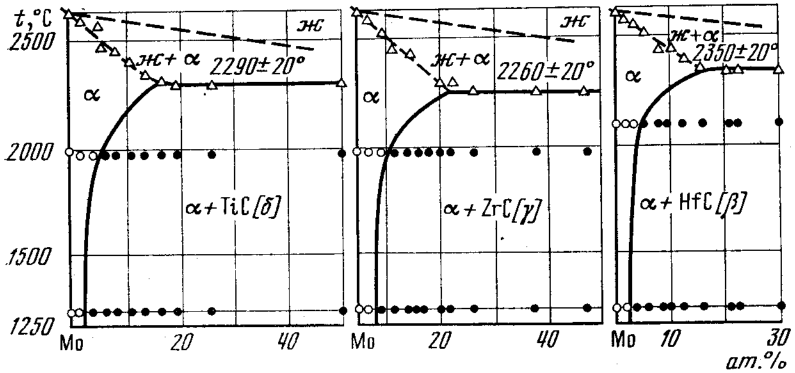


Рис. 63. Политермические разрезы Mo—TiC, Mo—ZrC и Mo—HfC

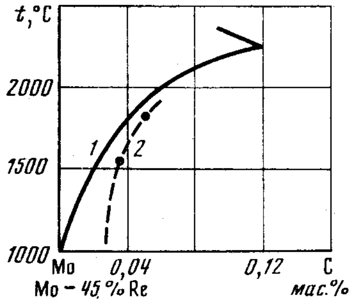


Рис. 64. Растворимость углерода в молибдене (1) и в сплаве молибден—45% рения (2)

0,008—0,009 до 0,005 мас.% при 4 мас.% ниобия в закаленных сплавах [361].

Предельная растворимость WC в ZrC в интервале 1800—2550° С изменяется от 25 до 65 мол.% [362]. Растворимости ZrC в вольфраме в этом интервале температур не обнаружено.

Цирконий мало влияет на растворимость углерода в вольфраме, которая при 1700° С не превышает 0,075 ат.% (0,005 мас.%). Карбид вольфрама устойчив в сплавах, содержащих $<$0,12—0,20 ат.% циркония, карбид циркония устойчив в сплавах с $\sim$0,15 ат.% циркония и 0,1 ат.% углерода. С увеличением содержания углерода до 0,5 ат.% для стабилизации ZrC требуется $\sim$0,5 ат.% циркония [363].

Таким образом, легирование вольфрама и молибдена третьим компонентом — элементом замещения — может приводить к увеличению или уменьшению растворимости углерода в твердой фазе. Ряд элементов замещения, не изменяя существенно пределы растворимости, оказывают большое влияние на форму, дисперсность, характер расположения и химический состав карбидной фазы. Эти обстоятельства делают легирование одним из важнейших способов нейтрализации вредного влияния углерода в вольфраме и молибдене, являются мощным средством управления свойствами этих металлов.

Выше мы рассмотрели некоторые особенности взаимодействия тугоплавких металлов с индивидуальными примесями внедрения— углеродом, кислородом, азотом и водородом. Однако на практике тугоплавкие металлы в процессе их обработки и службы в конструкциях взаимодействуют одновременно с несколькими примесями внедрения. Имеются данные о существовании сложных неметаллических включений, наблюдаемых в структуре сплавов тугоплавких металлов (оксикарбиды, карбонитриды, оксикарбонитриды и т. д.). Во многих случаях они приводят к охрупчиванию сплавов, но при правильном выборе режимов термообработки могут эффективно повысить их механические свойства. Синтез этих соединений показал, что многие из них характеризуются особыми физическими свойствами. Например, карбонитриды некоторых переходных металлов являются сверхпроводниками. Поэтому представляет интерес исследование соответствующих тройных и более сложных диаграмм состояния. Такие работы начинают развиваться. В качестве примера можно указать на систему тантал—углерод—кислород, которая исследовалась рентгеновским и микроскопическим методами, а также измерением парциального давления CO [364]. В этой работе изучено влияние температуры и содержания кислорода и углерода на упругость пара окиси углерода, находящейся в равновесии с твердым раствором углерода и кислорода в тантале. Рассмотрены условия, при которых происходит значительная очистка тантала от растворенных в нем кислорода и углерода. Получена следующая экспериментальная зависимость P_{CO} над танталом от температуры и

содержания в нем углерода и кислорода:

$$P_{CO} = C_{CO}^{1,6} \cdot 7,3 \cdot 10^4 \exp(-6,5 \cdot 10^4/T), \qquad (1)$$

$$P_{CO} = C_C C_O \cdot 1,2 \cdot 10^5 \exp(-6,5 \cdot 10^4/T), \qquad (2)$$

где P_{CO} — парциальное давление CO, мм рт. ст.; C_{CO} — содержание CO, мол.%; C_C и C_O — содержание углерода и кислорода, ат.%.

Первая формула справедлива при C/O = 1. Вторая формула охватывает отклонения от этого соотношения. При повышении предела растворимости в твердом тантале выделяется вторая фаза в виде Ta_2C с гексагональной структурой (предполагается оксикарбид). Аналогичный характер взаимодействия наблюдается в системе ниобий—углерод—кислород. Исследовалась система ниобий—кислород—азот [365]. Микроскопическим и электронномикроскопическим анализами изучены процессы распада пересыщенного твердого раствора кислорода и азота в ниобии (3,8 ат.% кислорода и 0,4 ат.% азота) при 450 и 650° С. При отжиге наблюдались выделения нитридов и окислов. При этом первоначально выделялись нитриды (по границам и внутри зерна); на более поздних стадиях старения выделялись окислы. Выделение из пересыщенного тройного твердого раствора нитридов и окислов сопровождалось дисперсионным твердением. На кривой твердости наблюдалось соответственно два максимума.

ГЛАВА V

СПЛАВЫ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

Роль редких металлов и сплавов в научно-техническом прогрессе непрерывно возрастает. Ракетно-космическая техника, авиация, атомная энергетика, радиоэлектроника, приборостроение, химическая промышленность — таков далеко не полный перечень областей применения редких металлов и их сплавов. Широкий диапазон применения, экстремальные условия работы предъявляют разнообразные и жесткие требования к этим материалам, которые часто должны обладать сложным комплексом физических, химических и механических свойств. Поэтому требуется непрерывная работа по созданию новых сплавов. Можно уверенно сказать, что на сегодняшний день физико-химический анализ является наиболее эффективным научно обоснованным подходом к решению этой задачи.

Разработка сплавов начинается с выбора их основы путем анализа соответствующих диаграмм состояния и изучения зависимостей интересующих свойств от химического и фазового состава сплавов данной системы. Знание диаграмм состояния и диаграмм состав—свойство позволяет выбрать оптимальные составы сплавов с заданными физическими и химическими свойствами. К сожалению, теория не достигла пока такого уровня развития, чтобы заранее рассчитать состав сплава с заданными свойствами, но реальные подходы к решению этой задачи уже есть. Достижения теоретической физики все шире привлекаются к расчету упругих, электрических и других физических свойств сплавов. Конечно, эти расчеты невозможны без четкого представления о характере взаимодействия образующих сплав компонентов. Диаграмма состояния, отражающая это взаимодействие, также является результатом не только экспериментальной работы, но и теоретических расчетов, прогноза на основе данных об электронной структуре компонентов, кристаллохимических факторах, термодинамических свойствах и т. д.

Все более широкое использование физико-химическим анализом достижений теоретической физики позволяет сократить объем экспериментальных работ при создании новых сплавов. Конечно, надо иметь в виду, что на сегодняшний день еще необходим большой объем экспериментальных исследований для создания сплавов, особенно многокомпонентных систем.

Изменение свойств металлов при их сплавлении с другими элементами, как известно, может быть достигнуто путем использования следующих пяти способов: 1) образование твердых растворов замещения при сплавлении с металлами: 2) образование твердых растворов внедрения при сплавлении с неметаллами; 3) образование вторых фаз при сплавлении как с металлами, так и с неметаллами; 4) перераспределение вторых фаз, а также отжиг, полигонизация, рекристаллизация и гомогенизация твердых растворов при термической обработке; 5) использование монокристаллической или направленной структуры и анизотропии. Практически при создании сплавов используются все перечисленные механизмы изменения свойств.

Отмечаются следующие механизмы упрочнения сплавов [370]: 1) упрочнение точечными дефектами; 2) упрочнение одно- или двумерными дефектами решетки (дислокация, границы зерен); 3) упрочнение трехмерными препятствиями (дисперсные частицы, поры); 4) упрочнение при упорядочении твердых растворов. Элементы, образующие твердые растворы замещения и внедрения, упрочняют металл-основу и одновременно снижают пластичность. Для двойных твердых растворов по закону Курнакова максимум упрочнения и твердости в зависимости от состава приходится на 40—60%. Эффект упрочнения твердого раствора прямо пропорционален разнице в атомных радиусах растворителя и растворяющейся добавки [107].

Основным препятствием для применения в технике особо прочных сильнолегированных твердых растворов замещения на основе металлов VA группы (ванадий, ниобий, тантал) является ухудшение технологической пластичности. Поэтому, например, в ниобий вводится не больше 25% вольфрама, 10% молибдена, 7% ванадия, 5% циркония, 3—5% хрома [26]. По этой же причине ограничены возможности упрочнения за счет образования твердых растворов замещения большой концентрации для металлов VIA группы (хром, молибден, вольфрам).

Основой этих сплавов являются малолегированные твердые растворы, а упрочнение достигается в результате выделения дисперсных включений второй фазы, которая образуется в результате взаимодействия термодинамически активных тугоплавких металлов с примесями внедрения. Обычно вторая фаза выделяется в виде окислов, карбидов, нитридов или более сложных соединений (оксикарбидов, карбонитридов и т. д.). Пожалуй, единственным исключением получения высоколегированных сплавов промышленного значения на основе металлов VIA группы являются сплавы систем вольфрам—рений, молибден—рений, вольфрам—молибден. В данной главе будут рассмотрены данные о структуре, свойствах и применении некоторых важных для современной техники сплавов на основе редких металлов.

1. СПЛАВЫ ХРОМА

Высокая тугоплавкость (температура плавления 1875° С), хорошее сопротивление окислению и относительно обширные сырьевые ресурсы делают хром весьма заманчивой основой для создания конструкционных сплавов, работающих при высоких температурах. Однако хрупкость хромовых сплавов значительно ограничивает возможность их применения в технике (опасность поломки деталей и трудность обработки хромовых сплавов).

Хорошим сочетанием свойств (пластичности и прочности) обладают сплавы системы хром—железо—молибден, особенно сплав 60 мас.% хрома, 15—20 мас.% железа, 15—25 мас.% молибдена [371]. Для достижения оптимального сочетания пластичности и прочности содержание углерода в этих сплавах не должно превышать 0,05 мас.%, кремния — 0,2 мас.%, как можно меньше должно быть кислорода и азота.

Опубликованы некоторые данные по исследованию сплавов систем хром—железо—тантал, хром—железо—молибден, хром—железо—ниобий, хром—железо—вольфрам, хром—железо—ванадий. Сплавы системы хром—железо, представляющие твердые растворы, показали наиболее высокое сопротивление деформации, поэтому они являются основой при разработке более сложных композиций сплавов. Ниобий, тантал, вольфрам, молибден, ванадий вводят (в количествах до 30 мас.%) в сплавы хрома с 10 и 20 мас.% железа. Все перечисленные сплавы по своей структуре — твердые растворы.

Отмечается хорошая крипоустойчивость сплавов хрома, содержащих вольфрам и титан [373]. Однако получение качественных полуфабрикатов из этих сплавов сопряжено с большими трудностями.

Упрочнение хрома достигается созданием карбидной фазы, образующейся при взаимодействии добавок титана и циркония с углеродом [374]. В качестве легирующих добавок используется также иттрий, рений и марганец. Иттрий эффективно уменьшает содержание кислорода и азота, значительно повышает сопротивление хрома окислению и препятствует абсорбции азота [73, 375].

Добавки иттрия, лантана, церия и суммы РЗМ оказывают существенное влияние на структуру и механические свойства хрома — измельчают зерно, увеличивают пластичность и прочность при растяжении и сжатии, снижают температуру перехода в хрупкое состояние на 100—150° С, повышают стойкость против окисления и температуру рекристаллизации [73, 375, 108, 176]. На основе этих данных разработана технология получения пластичного хрома за счет обработки его иттрием [377], лантаном и другими РЗМ.

Микроструктура сплава хрома с титаном и цирконием после экструзии характеризуется наличием мелких вытянутых зерен с многочисленными выделениями дисперсной фазы, являющейся

сложным карбидом (TiZr)C с гцк решеткой. Отмечается также возможность растворения в монокарбиде азота и кислорода. Введение марганца оказалось нерациональным. Высокий предел прочности показал сплав хрома с 2,4 мас.% титана, 0,5% циркония, 0,5% углерода и 0,3 мас.% иттрия [374].

Наиболее низкую температуру перехода из пластичного в хрупкое состояние имеют сплавы системы хром—иттрий (около 65° С). Механические испытания при повышенных температурах показали, что карбидоупрочняемые сплавы при 1095° С характеризуются высокими значениями длительной прочности (выше, чем жаропрочные никелевые сплавы). Существует также принципиальная возможность упрочнения хромовых сплавов путем термообработки [374].

Исследования сплавов на основе хрома для лопаток газовых турбин показали [378], что перспективным для применения является сплав хрома с 2 мас.% тантала, 0,1 мас.% титана и 0,5 мас.% кремния. Отмечаются удовлетворительные свойства сплавов хрома при испытании на ползучесть при 1000—1050° С, а также хорошая пластичность при комнатной температуре. Недостатком хромовых сплавов являются чувствительность к надрезу и высокая скорость распространения трещины при термическом ударе.

Опубликованы данные о свойствах металлокерамических дисперсноустойчивых «пластичных хромовых композиций», содержащих около 6 мас.% окиси магния. Указывается, что удлинение этих материалов при 20° С составляет 15—25% (предел прочности 28 кгс/мм^2) и при 1095° С — 40% [379]. Имеются также сплавы с добавками гафния и лантана.

Сплавы на основе хрома, относящиеся к разряду новых или находящиеся в стадии разработки (сплавы США и Австрии), получены упрочнением твердого раствора молибденом или вольфрамом совместно с дисперсионным карбидным упрочнением [474]. Для очистки от примесей и некоторого увеличения стойкости против окисления сплавы содержат также микродобавки иттрия и лантана. Составы сплавов: Cr — 7,5W — 0,8Zr — 0,2Ti — 0,1C — 0,15Y (General Electric. USAF); Cr — 7,1Mo — 2Ta — 0,09C — 0,1 (Y + La) (General Electric. NASA). Первый из этих сплавов имеет при 1148° С 100-часовую длительную прочность порядка 10 кгс/мм^2, второй — порядка 8 кгс/мм^2. Сплавы хрома получают методом порошковой металлургии [477]: Cr — 6MgO — 0,5Ti; Cr — 3MgO — 2,5V — 0,5Si; Cr — 3MgO — 2,5V — 1Si — 0,5Ti — 2Ta — 0,5C (Bendix Navy). Основное преимущество этих сплавов — повышенная пластичность при низких температурах и стойкость против высокотемпературного окисления благодаря MgO.

Основные области применения сплавов и металлокерамических композиций на основе хрома: детали МГД-генераторов, жаростойкие поддоны и другие детали отжиговых печей, кокили для каменного и металлического литья.

2. СПЛАВЫ МОЛИБДЕНА

Интересными для техники свойствами молибдена являются высокая температура плавления, высокий модуль упругости, малый температурный коэффициент линейного расширения, хорошая термостойкость, высокие электропроводность и теплопроводность, сравнительно малое сечение захвата тепловых нейтронов, почти вдвое меньшая по сравнению с вольфрамом плотность и др. Ползучесть и длительная прочность молибдена заметно превосходят аналогичные характеристики многих металлов, применяемых в качестве основы жаропрочных сплавов. Прочность и жаропрочность молибдена могут быть значительно повышены легированием. Упрочнение может достигаться как путем легирования твердого раствора, так и созданием двухфазных структур с дисперсным распределением второй фазы. Как правило, количество вводимых в молибден элементов не превышает 1%. Исключение составляют вольфрам (до 30%) и рений (до 50%) [26].

Сравнительно выская температура хладноломкости молибдена, плохая свариваемость и повышенная окисляемость сдерживают его применение. Однако в последние годы эти недостатки молибдена в известной мере преодолеваются. В частности, повышение пластичности и улучшение свариваемости молибдена достигается как за счет его глубокой очистки от примесей внедрения, так и путем легирования элементами, нейтрализующими вредное влияние примесей. За последние годы в различных странах было разработано большое число молибденовых сплавов для работы при повышенных температурах. Обычно в металле дуговой плавки содержание примесей внедрения на порядок и больше превышает их растворимость в твердой фазе. Таким образом, значительная часть примесей должна находиться в молибдене в виде второй фазы (карбидов, нитридов, окислов, карбонитридов молибдена и легирующих элементов).

Термодинамически активные легирующие элементы в присутствии небольших количеств углерода, азота и кислорода эффективно повышают предел прочности за счет упрочняющего действия, связанного с выделением дисперсных включений в процессе старения. Наиболее эффективно карбидное упрочнение [380]. При этом как в сплавах с карбидным упрочнением, так и с нитридным упрочнением при легировании молибдена элементами IVA группы наибольшему упрочнению при старении способствуют гафний, далее цирконий и титан [381]. Наиболее эффективное повышение жаропрочности молибдена вызывают HfC и ZrC [381]. Меньшее влияние TiC связывается с его более низкой температурой плавления и более быстрой коагуляцией карбида. Отмечается эффективное повышение кратковременной и длительной прочности при повышенных температурах в случае комплексного легирования молибдена цирконием и титаном [381]. В соответствующих тройных сплавах систем молибден—цирконий—углерод и молибден—титан—

углерод отмечается существование двух карбидов: Mo_2C и ZrC(TiC). Упрочнение молибдена происходит в основном за счет карбидной фазы ZrC(TiC). Поэтому сплавы подвергаются термической обработке (закалка, отпуск), в результате которой подавляется образование Mo_2C и сплав упрочняется за счет выделяющихся при старении ZrC или TiC. В сплаве четверной системы молибден—цирконий—титан—углерод соотношение (Zr + Ti)/C должно быть от 2 : 1 до 6 : 1 с целью исключения образования Mo_2C при любых условиях [383].

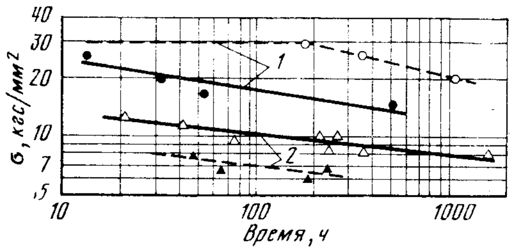


Рис. 65. Зависимость напряжение—время до разрушения при 1200° С для сплавов ЦМ-2А (кривые 1) и ЦМ-3 (кривые 2) в деформированном (сплошные линии) и рекристаллизованном (пунктирные линии) состоянии

На рис. 65 приведена зависимость напряжение—время до разрушения при 1200° С для сплавов ЦМ-2А (молибден — 0,1 циркония — 0,1 титана при содержании углерода $\leqslant$0,0004 мас.%) и ЦМ-3 (молибден — 0,2 циркония — 0,03 углерода) [381]. С элементами IVA группы в некоторых молибденовых сплавах с карбидным упрочнением используются элементы VA группы (ниобий, ванадий). Сплав молибдена с 1,4 мас.% ниобия и 0,05 мас.% углерода имеет предел прочности при 980°—60 кгс/мм² (как и сплав молибдена с 0,05 мас.% циркония и 0,02 мас.% углерода). Весьма эффективным оказалось легирование молибдена ванадием. Наряду с достаточно высокой прочностью сплавы этой системы характеризуются хорошей технологической пластичностью и свариваемостью.

Значительный интерес представляет разработка молибденовых сплавов с температурой плавления более высокой, чем у молибдена. Как следует из диаграмм состояния, точку плавления молибдена повышают вольфрам и тантал. Следует ожидать, что легирование танталом должно привести к повышению жаропрочности молибдена. Известно также, что сплавы системы молибден—тантал характеризуются по сравнению с чистым молибденом более высокой температурой рекристаллизации. Однако пока эти сплавы не представляют практического интереса из-за значительного ухудшения технологической пластичности и дефицитности тантала.

Сплавы системы молибден—вольфрам (непрерывный ряд твердых растворов), приготовленные методом порошковой металлургии, а также дуговой вакуумной плавки с расходуемым электродом, исследованы во всем интервале концентраций. Если плавка исходных молибдена и вольфрама приводила к образованию гру-

бой столбчатой структуры, то для двойных сплавов системы молибден—вольфрам наблюдалось заметное измельчение зерна [384]. Наиболее эффективное влияние на структуру и механические свойства молибдена оказывает вольфрам в количестве не менее 20 мас.% (рис. 66) [385]. Появление максимума прочности при 400 и 1200° С объясняют [385] фактором упрочнения кристаллической решетки в результате ее максимального искажения атомами легирующего элемента. В интервале температур 500—1500° С наибольшей жаропрочностью обладают сплавы, близкие к составу 50Mo—50W, а при 1500—1700° С жаропрочность непрерывно увеличивается с увеличением содержания вольфрама. Предлагаются более сложные композиции сплавов на основе системы молибден—вольфрам. В табл. 10 приводятся сравнительные данные по механическим свойствам сплава ЦМ-2А и сплавов системы вольфрам—молибден, легированных цирконием и титаном [381].

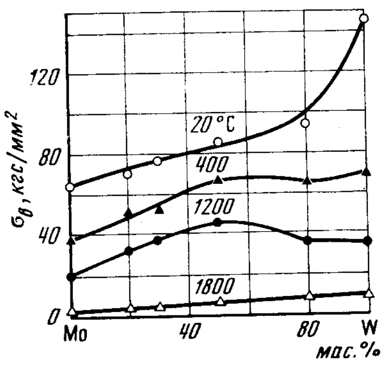


Рис. 66. Зависимость предела прочности от содержания вольфрама в сплавах системы молибден—вольфрам с 0,1 мас. % циркония и 0,1 мас.% титана [385]

По сравнению с ЦМ-2А прочность сплавов системы молибден—вольфрам значительно выше. Предел прочности сплава МВ-50 на 50—70% выше, чем у ЦМ-2А. При этом пластичность остается достаточно удовлетворительной для обработки сплава на различные полуфабрикаты.

Имеются попытки создания молибденовых сплавов и с другими легирующими элементами. Например, одной из японских фирм

Таблица 10

Механические свойства сплавов молибдена с вольфрамом

Сплав	Механические свойства при t, °C					
	20			1200		
	σ_b, кгс/мм²	δ, %	Ψ, %	σ_b, кгс/мм²	δ, %	Ψ, %
ЦМ-2А (Mo—0,1Zr — 0,1Ti)	70—80	20—25	30—40	20—25	12—16	50—60
Mo — 10W — 0,1Zr — 0,1Ti	77,3	23,6	41,0	23,4	14,0	53,6
Mo — 15W — 0,1Zr — 0,1Ti	82,3	25,3	30,6	28,8	12,3	53,5
Mo — 20W — 0,1Zr — 0,1Ti	82,0	19,0	27,5	34,0	13,5	76,5
Mo — 25W — 0,1Zr — 0,1Ti	83,8	20,0	31,5	31,1	14,1	57,3
Mo — 30W — 0,1Zr — 0,1Ti	96,0	—	—	34,5	15,8	55,5

запатентован сплав молибдена с 0,005—0,5% индия [386]. Сплав сочетает пластичность с высокой жаропрочностью. Наиболее распространенные молибденовые сплавы, производимые в СССР и США, приведены в табл. 11 [381].

Таблица 11

Промышленные сплавы на основе молибдена

Сплав	Содержание элементов, %			
	Цирконий	Титан	Углерод	Прочие
Сплавы СССР				
МЧВП	—	—	0,02 — 0,06	—
МВ1	0,08—0,25	До 0,4	0,01	—
ВМ3	0,30—0,60	0,80—1,30	0,25 — 0,5	1,0—1,8 Nb
МР-47ВП	—	—	—	47 Re
Сплавы США				
TZM	0,08—0,15	0,4—0,55	0,01—0,04	—
TZC	0,15	0,25	0,15	—
Mo — 50Re	—	—	—	50Re

Промышленный выпуск и потребление сплавов непрерывно возрастают. Методами горячего прессования, ковки, прокатки, волочения освоено получение прутков, листов, ленты, проволоки, труб и других изделий из молибденовых сплавов. Промышленность США выпускает листы молибдена размером 915 × 2440 мм и толщиной до 0,1 мм (и выше), а также кованые кольца из молибдена (диаметром 350—380 мм) для сопел ракетных двигателей. Из молибденовых сплавов дуговой плавки металлургическая промышленность США производит поковки массой до 1135 кг (диаметр исходного слитка 380 мм).

Молибденовые сплавы находят применение в ракетно-космической, авиационной и ядерной технике. Условия и возможность применения молибденовых сплавов, как и других сплавов тугоплавких металлов, в конструкциях космических планирующих аппаратов рассматриваются в работе [387]. По мнению авторов этой работы, молибденовые сплавы наряду с некоторыми ниобиевыми сплавами являются наиболее перспективными материалами для тепловых экранов космических аппаратов для защиты от воздействия высоких температур. Сплавы TZM применяются для изготовления сопел ракетных двигателей на твердом топливе, носовых конусов ракет, рулей, передних кромок летательных аппаратов, сотовых конструкций и т. д. [387—390]. Сочетание высокой удельной прочности и коррозионной стойкости в жидких щелочных металлах делает молибденовые сплавы перспективными материалами для энергетических установок, в частности энерго-

систем космической техники [380, 391]. Имеются данные о применении молибденовых сплавов TZM в атомной энергетике, например, для изготовления лопаток гелиевых турбин, работающих при 900—1000° С [392]. В последнее время во многих странах проводятся работы по применению молибденовых сплавов в качестве оболочек ТВЭЛов.

Молибден широко применяется в электровакуумных приборах, светотехнике и приборостроении. Причем здесь наблюдается тенденция применения высокочистых по примесям внедрения молибдена и его сплавов, а также монокристаллов. Молибден все шире используется в химической промышленности, в качестве материала прессформ для литья под давлением, деталей насосов для перекачки жидких металлов [393].

Работы по созданию новых молибденовых сплавов направлены на получение сплавов с более высокой температурой рекристаллизации и более низкой температурой перехода в хрупкое состояние. Показано положительное влияние железа, кобальта и никеля на технологическую пластичность вакуум-плавленного молибдена [359].

Важным направлением является также создание высоколегированных молибденовых сплавов с заданным комплексом физических свойств. Но, как уже отмечалось, такие сплавы имеются практически только на основе систем молибден—вольфрам, а также молибден — рений (на этих сплавах мы остановимся ниже). Резкое возрастание сопротивления пластической деформации и ухудшение технологической пластичности препятствуют созданию подобных сплавов. Решение проблемы здесь, как и в случае вольфрама, в разработке эффективных способов получения высокочистого по примесям внедрения и высокопластичного молибдена. Эффективно также применение модификаторов, раскислителей, металлов, благоприятно влияющих на морфологию неметаллических включений. Большой интерес представляет применение таких элементов, как марганец (химический аналог рения) и медь, ограниченно растворимая в молибдене даже в жидком состоянии.

Уже десятые доли процента этих металлов эффективно повышают технологическую пластичность молибдена. Механизм этого влияния еще требует своего выяснения. Пропитка расплавленной медью пористых молибдена и вольфрама известна сравнительно давно. В результате этой операции образуются псевдосплавы, в которых содержание медной фазы составляет 15—30 об.% [475—477].

3. СПЛАВЫ ВОЛЬФРАМА

Самая высокая среди металлов температура плавления, минимальный коэффициент линейного расширения, высокие упругость и прочностные свойства делают вольфрам наиболее перспективной

основой для разработки высокопрочных и жаропрочных сплавов, материалов с заданным комплексом физических свойств.

Сплавы вольфрама широко используются в самых различных отраслях современной техники: ракетно-космической, ядерной, радиоэлектронике, светотехнике и др. На сегодняшний день по-прежнему значительная часть всей вольфрамовой продукции производится методами порошковой металлургии. Но наряду с этим все больше проявляется тенденция разработки новых вакуум-плавленных сплавов вольфрама и расширения масштабов их производства и потребления. В США более 25% вольфрамовой продукции выпускается из плавленного вольфрама. Интенсифицируются работы в направлении решения проблем хладноломкости, окисляемости и плохой свариваемости вольфрама, являющихся основными причинами, сдерживающими его применение [26].

Проводятся интенсивные работы по изучению влияния легирования на свойства вольфрама. При этом особый интерес представляет легирование с целью повышения не только прочности и жаропрочности, но также жаростойкости и пластичности. Большинство разрабатываемых вольфрамовых сплавов представляет твердые растворы, упрочненные дисперсными частицами неметаллических соединений. В качестве легирующих добавок используются хром, никель, молибден, ниобий, тантал, титан, цирконий, гафний, углерод. Добавки этих элементов к вольфраму, как правило, не превышают 5 мас.%. Сплавы вольфрама с большим количеством легирующих элементов замещения характеризуются резким снижением технологической пластичности. Исключение представляют сплавы системы вольфрам—рений (как и системы молибден—рений), которые будут рассмотрены отдельно.

Легирование вольфрама переходными металлами в области твердых растворов замещения приводит к возрастанию предела прочности и снижению пластичности в широком интервале температур. Сплав вольфрама с 20 мас.% молибдена дуговой вакуумной плавки при комнатной температуре имеет $\sigma_b = 90$ кгс/мм², а $\delta = 7\%$ [394]. Сплав вольфрам—15 мас.% молибдена—27 мас.% рения имеет $\sigma_b = 132$ кгс/мм², $\delta = 5\%$ [395].

В интервале температур 1600—2200° С наиболее прочными оказались сплавы вольфрама с небольшими добавками гафния, ниобия и тантала (до 3 ат.%) [396]. Предел прочности деформированного сплава вольфрама с 1,7% гафния составляет 54 и 12 кгс/мм² при 1650 и 2200° С соответственно. Рост прочности пропорционален разнице в атомных диаметрах вольфрама и легирующего элемента. Но при этом надо отметить, что легирование металлами IVA—VA групп резко снижает растворимость углерода в вольфраме, и сплавы этих систем являются не однофазными, а двух- или трехфазными. Содержание циркония и гафния в вольфраме до 1 ат.% изменяет форму и характер распределения W_2C, а дальнейшее увеличение содержания этих металлов приводит к появлению в структуре сплавов мелкодисперсных карбидов типа MeC.

Низкая растворимость углерода и кислорода в вольфраме приводит к тому, что практически всегда в исходном вольфраме содержатся избыточные фазы карбидов и окислов. При этом форма расположения их крайне неблагоприятная. Как показали наши исследования [487], проведенные с помощью сканирующей электронной микроскопии, окислы могут располагаться в виде тонких пленок по границам зерен, а карбиды имеют форму шипов или дендритов, располагающихся как по границам, так и внутри зерен. Поэтому при создании вольфрамовых сплавов с необходимыми прочностными и пластическими характеристиками надо нейтрализовать охрупчивающее воздействие примесей внедрения. Это достигается или путем глубокой очистки вольфрама или изменением состава, формы и характера расположения фаз, содержащих примеси внедрения.

Вредное влияние кислорода, связанное с наличием пор и окисных пленок, может быть устранено раскислением. Содержание углерода можно снизить за счет взаимодействия его с кислородом или водородом. При разработке сплавов в комплексе с термодинамически активными добавками углерод может быть и полезной примесью с точки зрения повышения жаропрочности, а в ряде случаев и технологической пластичности.

Металлы IVA—VA групп, образующие с вольфрамом и W_2C ограниченные и неограниченные твердые растворы, повышают прочностные свойства путем упрочнения твердого раствора на основе вольфрама, а также за счет изменения состава, формы и характера распределения карбидной фазы. При этом W_2C практически не оказывает упрочняющего воздействия. Этот эффект в основном достигается за счет вторичных дисперсных выделений более тугоплавких карбидов типа MeC. Наиболее высокопрочные сплавы содержат дисперсные выделения ZrC и HfC [395, 396]. Сплав вольфрам—0,2 мас.% циркония—0,01 мас.% углерода дуговой вакуумной плавки в результате трехкратного прессования на прутки диаметром 6 мм с вытяжкой 8 : 1 имеет $\sigma_b = 148$ кгс/мм², $\delta = 2\%$ при комнатной температуре [397]. Сплав ТСВ-1 (0,08—0,2 мас.% тантала, 0,01—0,03 мас.% циркония, 0,01—0,02 мас.% углерода) электронно-лучевой плавки после деформации характеризуется пределом прочности $\sigma_b = 96$ кгс/мм²; температура перехода в хрупкое состояние — 300° С [398]. Эмпирическое соотношение, связывающее предел прочности сплава с диаметром d и общим объемом f упрочняющей фазы [399]:

$$\sigma = \sigma_0 + Kf^{1/2}/d,$$

где σ_0 — прочность матрицы, K — константа.

Оптимальный объем карбидной фазы MeC в вольфраме составляет 0,3—0,4 мол.% [399]. Дальнейшее увеличение содержания MeC связано с появлением первичных карбидов в составе эвтектики и вызывает разупрочнение.

Заданная структура дисперсионно-упрочняемых вольфрамовых сплавов формируется по всему технологическому циклу их получения: от кристаллизации отливки до пластической деформации и термической обработки при изготовлении полуфабрикатов.

Высокотемпературное прессование проводится при температуре ~2200° С. При этой температуре MeC полностью растворяется и прессование происходит в двухфазной области $W + W_2C$. Температура последующей ковки или прокатки — 1600—1800° С. В результате этих операций формируется текстура деформации, выделяется в дисперсной форме MeC и растворяется W_2C. Увеличение числа кристаллографических дефектов с возрастанием степени деформации ускоряет процессы растворения W_2C и выделения MeC, а также способствует более равномерному распределению выделяющейся карбидной фазы. Описанная технология приводит одновременно к деформационному и карбидному упрочнению сплава. Для сплавов с большим содержанием MeC, неполностью растворяемых при температуре первичной деформации, рекомендуется последующий отжиг при 2500—2700° С и старение при 1300—1400° С в процессе отжига или деформации.

Упрочнение карбидной фазой широко применяется в сочетании с твердорастворным упрочнением вольфрамовых сплавов [400—404]. Деформированный сплав дуговой вакуумной плавки W—23 мас.% Re—0,3 мас.% HfC имеет $\sigma_b = 199$ кгс/мм², $\delta = 8\%$. Интересно отметить, что отдельные образцы сплава W—4 мас.% Re—0,28 мас.% Hf—0,39 мас.% C достигали при 1927° С предела прочности 54 кгс/мм², что пока не находит объяснения [399].

Приведенные отдельные примеры достаточно наглядно показывают, что карбидное упрочнение является эффективным путем создания высокопрочных вольфрамовых сплавов. Однако уровень достигаемых при этом механических свойств во многом определяется степенью приближения реального состава сплава к допустимому узкому интервалу оптимальных содержаний углерода и легирующего (карбидообразующего) металла [396]. Это одна из существенных причин большого разброса механических свойств вольфрамовых сплавов [396].

Интерес представляет легирование вольфрама бором. Хотя бор — менее эффективный упрочнитель по сравнению с углеродом [405], по-видимому, он в комплексе с другими легирующими элементами будет полезной добавкой к вольфрамовым сплавам вследствие модифицирующего и рафинирующего действия.

Несмотря на достигнутые успехи в разработке вольфрамовых сплавов, надо отметить, что задача создания вольфрамовых сплавов, сочетающих высокую прочность и пластичность, окончательно не решена. Как один из путей повышения пластичности вольфрамовых сплавов (наряду с рафинировкой, модифицированием и т. д.), по нашему мнению, известную перспективу имеет создание сплавов с прочнопластичной эвтектической структурой, где проч-

ной составляющей будут кристаллы вольфрама или твердого раствора на его основе, а мягкой — кристаллы пластичного металла. Примером такой системы могли бы быть сплавы системы вольфрам—титан, но их приготовление осложняется большой разницей в температурах плавления и упругости пара компонентов. Видимо, перспективным путем может быть создание композиционных материалов, в которых высокопрочные волокна вольфрамовых сплавов армированы пластичной составляющей.

Наряду с отмеченным выше карбидным упрочнением эффективное упрочнение вольфрама (металлокерамического) происходит при добавлении тугоплавких окислов, например окислов тория, иттрия и др. В работе [406] приводятся данные по непровисающему вольфраму с кремнеалюмощелочными присадками. Предложен механизм этого упрочняющего влияния [407—410]. Он заключается в том, что дисперсные пузырьки, образуемые парами калия или других щелочных металлов, располагаются вдоль направления волочения проволоки и являются, подобно дисперсным тугоплавким частицам, эффективными барьерами для пластических сдвигов. Благодаря этим цепочкам включений образуется направленная вдоль оси проволоки структура, обеспечивающая формоустойчивость и высокие механические свойства.

Имеются попытки упрочнения вольфрама дисперсными частицами нитрида гафния [408, 411].

Определенный интерес представляют сплавы вольфрама с металлами платиновой группы, а также металлами группы железа. Установлено, что добавки осмия к вольфраму повышают его пластичность [412]. Аналогичное влияние оказывает и рутений. Механизм действия этих элементов до конца не ясен, но можно предполагать, что одна из причин повышения пластичности заключается в появлении двойникования как дополнительного к скольжению механизма деформации. Благоприятное влияние металлов VIIA и VIII групп на пластичность вольфрама связывают также с изменением электронной структуры образующихся твердых растворов замещения [308, 413, 414], с нейтрализацией вредного влияния углерода ввиду большой растворимости карбидов в гексагональных металлах по сравнению с оцк металлами [108].

Бесспорный интерес представляет исследование сплавов вольфрама с марганцем, поскольку последний по своим химическим свойствам близок к рению. Однако получение этих сплавов представляет сложную технологическую задачу и, по-видимому, должно проводиться под сравнительно большим давлением инертных газов или методами порошковой металлургии.

Методами порошковой металлургии удается вводить в вольфрам и молибден небольшие добавки марганца, которые значительно повышают технологическую пластичность благодаря нейтрализации вредного влияния примесей, особенно кислорода.

Несмотря на технологические трудности, связанные с приготовлением сплавов вольфрама, их обработкой и сваркой, они

находят все большее применение в современной технике. Имеются сообщения об использовании вольфрама для изготовления сопел топливных ракетных двигателей, частей плазменных двигателей и носовых конусов ракет, возвращающихся в плотные слои атмосферы [415, 416]. Для сопел твердотопливных ракетных двигателей применяется пористый вольфрам, пропитанный серебром или медью [417]. Это значительно улучшает обрабатываемость вольфрама, а также теплоотдачу и сопротивление тепловому удару. В связи с тем, что продукты горения твердого топлива являются восстановителями, значительная окисляемость вольфрама не является препятствием работе в ракетных соплах. В этих условиях отмечается хорошее сопротивление вольфрама эрозии вплоть до температуры плавления [417].

Применение вольфрама в соплах ракетных двигателей вызвало необходимость разработки технологии изготовления вольфрамовых деталей больших размеров. Эта задача решается как путем прессования и ковки вакуум-плавленного вольфрама, так и методами порошковой металлургии.

Небольшая самодиффузия в вольфраме является ценным свойством для ионизаторов ионных двигателей, где при высоких температурах в течение длительного времени должна сохраняться постоянная пористость [417].

Намечается новая область использования вольфрама и его сплавов в качестве материалов катодов термоэлектронных преобразователей (ТЭП), которые могут служить бортовыми источниками питания космических кораблей [416, 418]. Материал катода должен обладать коррозионной стойкостью в парах цезия и стабильностью механических свойств при рабочих температурах ТЭП (~2000° С), требуемой термоэлектронной эмиссией. При механической обработке, сварке и пайке вольфрама в процессе изготовления из него эмиттеров возникают большие технологические трудности. Эмиттеры для ТЭП изготавливаются из литых и металлокерамических вольфрамовых заготовок, а также осаждением из газовой фазы. Имеются тенденции использовать монокристаллический вольфрам, характеризующийся лучшей совместимостью с парами щелочных металлов и ядерным горючим [416]. Проблема подвода тепла к эмиттеру, помимо применения концентраторов солнечной энергии, решается с помощью ядерных тепловыделяющих элементов (ТВЭЛ). Наиболее перспективными видами ядерного топлива в настоящее время являются твердый раствор UC—ZrC (чистый UC склонен к растрескиванию при термоциклировании), двуокись урана UO_2 и керметы систем W—UC, W—UO_2.

Существуют конструкции ТЭП, в которых передача тепла от ТВЭЛ к катоду осуществляется теплоносителями, например литием. В этом случае оболочки ТВЭЛ и катод ТЭП должны противостоять коррозии под воздействием лития при 1400—2000° С. Наивысшую стойкость в этих условиях проявил сплав вольфрама с

26 мас.% рения [419]. Применение ТЭП с ядерным горючим позволяет решить задачу длительного энергообеспечения изолированных объектов. Сконструированный в США ядерный реактор на 2 МВт с вольфрамовым эмиттером ТЭП может питать вспомогательное оборудование космического корабля в течение 10 лет [420].

Общеизвестно применение вольфрама в качестве тел накала источников света и электродов газоразрядных приборов. При этом в лампах накаливания применяются спирали из нитей металлокерамического вольфрама с алюмокремнещелочными присадками (марки ВА), в меньшей степени с присадками окислов тория (марки ВТ) или комбинацией этих присадок (марки ВМ) [421]. В последнее время все большее применение находят галогеновые лампы накаливания, заполненные инертным газом (ксенон, криптон) с добавками хлора, брома. Они служат вдвое больше обычных и используются для освещения студий, сцен, больничных помещений, где требуется максимальная светоотдача при минимуме тепла. Галогеновые лампы служат концентрированными источниками света в лазерных установках, световых микроскопах, проекторах, автомобильных фарах, приборах ночного видения и т. д.

Мощными источниками света являются газоразрядные лампы, в которых катоды изготавливаются из вольфрама с присадками ThO_2, а аноды — из чистого вольфрама. Разработка новых конструкций газоразрядных ламп большой мощности выдвигает новые более жесткие требования к служебным свойствам электродов. Это вызывает необходимость создания новых электродных материалов на основе вольфрама. Проводятся работы по опробованию монокристаллов вольфрама в качестве анодов, для катодов исследуется возможность применения вольфрама с окислами РЗМ. Электроды дуговых ртутных шаровых ламп сверхвысокого давления мощностью 250 и 500 Вт, изготовленные из монокристаллов вольфрама с присадками Y_2O_3, обеспечили получение более стабильных рабочих параметров по сравнению с поликристаллическим вольфрамом [422].

Следует отметить также применение вольфрама и его сплавов в качестве нагревателей вакуумных печей, контактов электроаппаратуры, регуляторов напряжения, генераторов больших токов, нерасходуемых электродов при дуговой плавке, сварке и т. д. [396].

Трудно переоценить значение вольфрама в электронной технике. Низкое давление пара дает возможность использовать вольфрам с добавками окислов РЗМ или окиси тория в качестве эмиттеров электронов различных электровакуумных приборов. Указанные добавки снижают работу выхода с 4,55 до 2,7—2,6 эВ [423]. Вольфрам и его сплавы широко используются для подогревателей катодных узлов, прямоканальных катодов, вводов и других деталей электровакуумных приборов. При этом наблюдается тенденция к все большему использованию вакуум-плавленного и даже монокристаллического вольфрама высокой чистоты по примесям внедрения.

4. СПЛАВЫ РЕНИЯ

Среди сплавов тугоплавких металлов особое место занимают сплавы с рением, вследствие особенностей взаимодействия рения с тугоплавкими оцк металлами и его влияния на физико-механические свойства этих металлов, в частности на пластичность молибдена и вольфрама. Авторы работы [424] все сплавы в системах рения с переходными металлами разделяют на три группы: I — сплавы в области твердых растворов рения в переходных металлах; II — сплавы, представляющие собой металлические соединения типа σ- и χ-фаз; III — сплавы в области твердых растворов на основе рения. Наиболее интересными и перспективными материалами являются рениевые сплавы I группы, в первую очередь сплавы систем вольфрам—рений, молибден—рений, вольфрам—молибден—рений, а также более сложные сплавы на основе этих систем.

Сплавы этих систем характеризуются высокой прочностью при комнатной и высоких температурах и одновременно высокой пластичностью. Легирование рением ниобия, тантала и других оцк металлов приводит к резкому возрастанию прочности и падению пластичности (рис. 67) [305]. Исследования показали, что влияние рения на механические свойства вольфрама и молибдена является исключительным среди различных композиций сплавов тугоплавких систем. При этом оптимальные составы сплавов, характеризующиеся хорошей пластичностью, высокой прочностью и свариваемостью, лежат вблизи границы насыщения твердых растворов (20—30 мас.% рения в вольфраме и 40—50 мас.% рения в молибдене). В результате исследования этих систем были предложены сплавы ВР-27ВП (W—27 мас.% Re) и МР-47ВП (Mo—47 мас.% Re) и технология получения из них полуфабрикатов, производство которых освоено в промышленном масштабе [305]. Дальнейшее увеличение концентрации рения в твердых растворах приводит к деформационному старению и охрупчиванию сплавов при их обработке давлением вследствие выделения σ-фазы. Меньшее содержание рения не всегда обеспечивает необходимый уровень прочности и пластичности. Причины повышения пластичности вольфрама и молибдена при легировании их рением пока нельзя считать окончательно установленными. Предложены следующие механизмы влияния рения, которые, видимо, действуют параллельно.

1. Появление дополнительного механизма деформации — двойникования [305]. Показано, что двойники образуются по плоскости (112) с направлением сдвига [111]. Интенсивность двойникования увеличивается со скоростью деформации и понижением температуры деформации.

2. Образование сложных окислов MoReO и WReO, которые располагаются не в виде пленок по границам зерен, а в виде глобулей благодаря большой величине поверхностного натяжения [425].

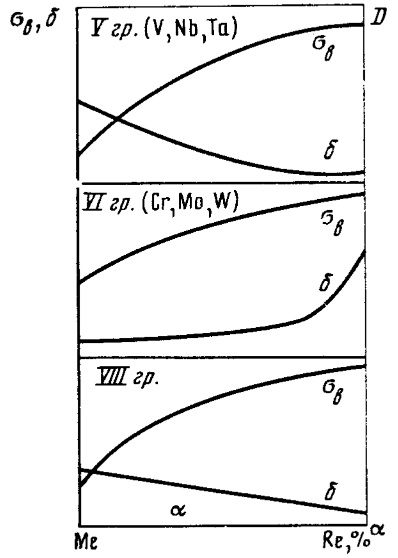


Рис. 67. Схема изменения механических свойств переходных металлов VA, VIA и VIII групп при легировании их рением

D — граница растворимости

3. Легирование рением увеличивает растворимость углерода в твердом растворе в соответствующих тройных системах вольфрам—рений—углерод и молибден—рений—углерод [426].

4. Благотворное влияние рения может быть связано с изменением электронной структуры вольфрама и молибдена при образовании твердых растворов и изменением характера межатомной связи [427]. С участием рения разработан ряд высокопрочных сплавов. Максимальную прочность имеет сплав W — 25—30 мас.% (280 кгс/мм^2), но при 1400—1500° C он разупрочняется и уступает по прочности сплавам вольфрама с переходными металлами IV—V групп. Интересно отметить, что у сплава W — 25 мас.% Re при 2000° C наблюдается явление сверхпластичности ($\delta = 200\%$) [396]. В зоне деформации наблюдается мелкое равноосное зерно, отмечается значительный вклад зернограничного скольжения и высокая подвижность границы. Высокую прочность показал сплав вольфрама с 24 мас.% рения и 0,27 мол.% HfC ($\sigma_b = 199$ кгс/мм^2). Однако при температуре выше 1500° C он начинает разупрочняться за счет интенсивной коагуляции карбидов. Показано [428], что у сплава вольфрама с 25 мас.% рения скорость роста карбидных частиц в 20—30 раз выше, чем у сплава вольфрама с 5 мас.% рения. Высокую прочность показывают сплавы W—25 мас.% Re с 1 мас.% ThO_2 и 1 мас.% HfN. Кроме упомянутых сплавов изучены свойства сплавов системы вольфрам—молибден—рений [429, 430].

Сообщается [429] о результатах испытания механических свойств сплавов рения с вольфрамом, молибденом и танталом при температурах 20, 1500 и 1800° C (табл. 12). Легирование вольфрама и молибдена рением вызывает заметное повышение модуля упругости [305]: увеличение содержания рения от 3 до 20% повышает модуль упругости на 10%. Одновременно повышается электросопротивление и снижается теплопроводность.

Небольшие добавки рения и некоторых стабильных окислов (ThO_2) к вольфраму позволили получить непровисающую проволоку, сочетающую хорошую пластичность с повышенными тем-

Таблица 12

Предел прочности, кгс/мм^2, при кратковременном растяжении сплавов вольфрама, молибдена и тантала с рением [305]

Состав сплава, мас. %	Отожженный	Деформированный		
	20° C	20° C	1500° C	1800° C
W — 30 Re	140	272	34,1	14,3
Mo — 50 Re	95	178	15,2	6,0
40 W — 20 Mo — 40 Re (1:1:1) *	125	185	21	11,8
Ta — 5 Re	—	118	23	13,8

* В скобках показано соотношение элементов в ат. %.

пературой рекристаллизации, прочностью, удельным электросопротивлением и стойкостью к окислению. Сплав W—10 мас.% Re—2 мас.% ThO_2 показал высокую стабильность свойств при работе в качестве прямоканальных катодов ЭВП большой мощности в течение 5000 ч [416]. Сплавы вольфрама и молибдена с рением обладают еще одним преимуществом перед другими сплавами на основе вольфрама и молибдена — хорошей свариваемостью. Пластичные плотные швы получались при сварке сплавов вольфрам—рений и молибден—рений электронным лучом в вакууме $2 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. [305].

Легирование рением никель-хромового сплава типа нимоник увеличивает время до разрушения при 800° C и напряжении 10 кгс/мм^2 в 10 раз при сохранении хорошей деформируемости [424]. Рений значительно увеличивает жаропрочность сплавов титана с хромом и алюминием [305]. Однако в значительных масштабах использование рения для легирования жаропрочных никелевых или высокопрочных титановых сплавов не имеет перспектив из-за дефицитности рения.

Видимо, определенный интерес с точки зрения создания сплавов с особыми физическими свойствами представляют твердые растворы на основе рения. Однако ограниченность сырьевых ресурсов рения сдерживает развитие работ в этом направлении. По этой же причине изыскание доступных заменителей рения в вольфрам-рениевых и молибден-рениевых сплавах — интереснейший научный вопрос, имеющий большое народнохозяйственное значение.

Широкое применение рениевые сплавы получили в электронике в качестве различных деталей катодного узла (подогреватели, управляющие сетки, держатели катодов, керны, токовводы и т. д.) [305, 431, 432]. Применение этих сплавов значительно увеличивает надежность, срок службы и стабильность работы электро-

вакуумных приборов. Имеются данные об использовании рения и его сплавов в качестве антикатода мощных рентгеновских трубок, термокатодов в термоэмиссионных преобразователях. Сообщается также, что высокие температуры плавления, пластичность в рекристаллизованном состоянии и сопротивление водяному циклу делают рений весьма перспективным материалом для нагревателей электровакуумных приборов. В ряде случаев в электронной технике находят применение изделия из чистого рения. Сплавы рения незаменимы в торсионах.

За последнее время значительное применение в электронике в качестве кернов оксидных катодов получили сплавы системы никель—рений [431].

Известное применение получили сплавы вольфрама с рением в качестве высокотемпературных термопар [305]. Термопары из сплавов W—5 мас.% Re/W—20 мас.% Re характеризуются высокой термо-э.д.с., стабильностью, технологичностью при работе в вакууме и среде инертных газов до 2000° С. Вместо сплава ВР-5 рекомендуют использовать также сплав ВАР-5 (W—5 мас.% Re с добавками окислов алюминия, кремния, калия). Такой сплав обеспечивает более высокую точность измерения температуры при длительных выдержках.

Отмечается большое преимущество рениевых сплавов при использовании их в качестве контактов, работающих в ужесточенных режимах эксплуатации (повышенные температуры и влажность, агрессивные среды и т. д.) [305, 433]. Это сплавы рения с вольфрамом, серебром и некоторыми другими металлами.

Многие сплавы с рением характеризуются сверхпроводимостью [305]. Например, сплав Mo—50% Re имеет температуру перехода в сверхпроводящее состояние 10,9 К [116].

Основные определившиеся на сегодняшний день области применения рения: электроника, приборостроение, термоэлектронные преобразователи, конструкции, работающие при повышенных температурах. Таким образом, несмотря на дефицитность и ограниченность сырьевых ресурсов, рений нашел широкое применение в ряде областей современной техники. Это обстоятельство объясняется особыми физическими свойствами, которые могут быть получены на сплавах с участием рения. Но эти материалы рекомендуется применять только там, где небольшое количество сплава дает большой технический эффект. В качестве примера следует привести начавшееся недавно эффективное применение рениевых сплавов в микроэлектронике в виде напыленных в вакууме пленок [432]. Эти материалы послужили также началом технического применения не только рениевых твердых растворов, но и рениевых металлических соединений (σ-фаз), обладающих высоким электросопротивлением.

Проявляется интерес к сплавам аналога рения — технеция. Сплавы технеция следует рассматривать как резерв материалов с особыми физическими свойствами [369]. В частности, высокая

температура перехода технеция и его сплавов в сверхпроводящее состояние позволяет говорить о его перспективном использовании в качестве сверхпроводника. Однако радиоактивность и ограниченное количество технеция препятствуют на сегодня разработке и использованию этих материалов. Большой период полураспада изотопа технеция Tc^{99} дает возможность использовать его в качестве источников β-излучения, активность которых во времени практически не меняется.

5. СПЛАВЫ ВАНАДИЯ

Значительные природные ресурсы ванадия, тугоплавкость, стойкость против окисления при нагреве до 600° С, сравнительно малая плотность и ряд других физических свойств делают его перспективным конструкционным материалом. Пластичность ванадия, достигаемая при глубокой очистке от примесей внедрения вакуумной электронно-лучевой плавкой открывает большие возможности для разработки сплавов на основе этого металла. Технологическая пластичность ванадиевых сплавов может быть повышена [244, 434] с помощью раскислителей: магния, иттрия, лантана, церия. Особенно хорошим раскислителем является иттрий, введение которого в расплав снижает твердость H_v технического ванадия с 260 до 150 кгс/мм² [244, 376]. Рафинирующее действие на ванадий и его сплавы оказывает также цирконий. На сегодняшний день наиболее перспективными считаются сплавы ванадия с титаном. Оказывая рафинирующее действие, титан в количестве до 7 мас.% одновременно с пластичностью увеличивает прочность и твердость ванадия при комнатной и повышенных температурах [434]. Оптимальным сочетанием прочности и пластичности характеризуются ванадиевые сплавы с содержанием титана 20—50 мас.%, содержащих небольшие добавки других компонентов [434, 435]. Высокими механическими и антикоррозионными свойствами до 900° С характеризуются сплавы ванадия, содержащие 40—50 мас.% титана и 1—7 мас.% алюминия [436].

Положительное влияние на механические свойства ванадиевых сплавов оказывает углерод, находящийся в них в виде мелкодисперсной карбидной фазы. Двойные, тройные и многокомпонентные сплавы ванадия с углеродом обладают высоким сопротивлением износу при повышенных температурах [244].

Кратковременная прочность сплавов ванадия растет с увеличением концентрации титана, но длительная прочность и сопротивление ползучести понижаются [437]. В США разработаны теплопрочные конструкционные сплавы ванадия с 20 мас.% титана, из которых получены листы, полосы, прутки, проволока, трубы [438]. В литературе упоминаются сплавы ванадия с титаном, ниобием и кремнием [244]. Все ванадиевые сплавы хорошо свариваются и обрабатываются резанием.

Применение ванадия и его сплавов ожидается в авиационной, ракетной и атомной технике [438]. В качестве конструкционных реакторных материалов могут быть использованы сплавы ванадия с ниобием, алюминием, титаном. Благодаря высокой коррозионной стойкости трубы, листы, прутки из сплавов ванадия с ниобием, титаном и алюминием перспективны для применения в химической промышленности. Ванадий является основой при разработке сверхпроводящих материалов (сплавы ванадия с титаном, галлием, кремнием и др.). Особенно в этом отношении перспективны сплавы систем ванадий—титан и ванадий—ниобий—титан. У сплава ванадия с 30 ат.% титана температура перехода в сверхпроводящее состояние 8,4 К [116]. У сплава ванадий—50 ат.% титана при 1,2 К критическое магнитное поле ~110 кЭ [116]. Хотя сверхпроводящие характеристики сплавов системы ванадий—титан ниже, чем у сплавов системы ниобий—цирконий, они могут найти применение для работы в условиях, предъявляющих жесткие требования к ряду конструкций и приборов. Имеются сведения об использовании сплавов ванадия с ураном в качестве стержней ядерного горючего [439]. В литературе [483] указывается на возможность применения ванадиевых сплавов в качестве материалов первой стенки термоядерных реакторов.

Надо отметить, что, несмотря на большие перспективы, ванадий и его сплавы не нашли пока достаточно широкого применения в качестве конструкционного материала. Основным потребителем ванадия является черная металлургия, использующая его для легирования чугуна и стали. Новым и важным потребителем ванадия стала титановая промышленность. Ряд конструкционных сплавов на основе титана содержит 4—6 и даже 11—13 мас.% ванадия.

Подробные данные о характере взаимодействия ванадия с различными элементами, его сплавах и областях их применения содержатся в монографии [244].

6. СПЛАВЫ НИОБИЯ

Удачное сочетание высокой прочности, пластичности, свариваемости, коррозионной стойкости, малого сечения захвата тепловых нейтронов, сверхпроводимости и других свойств делает ниобий исключительно перспективной основой для создания сплавов самого различного назначения с разнообразным комплексом физико-химических свойств. Большинство композиций многокомпонентных сплавов тугоплавких металлов создано на основе ниобия. По сравнению с вольфрамом и молибденом ниобий менее чувствителен к примесям внедрения и сохраняет пластичность при значительном легировании его другими металлами. Упрочнение ниобия достигается прежде всего за счет образования твердых растворов замещения и в известной степени дисперсными фазами при распаде

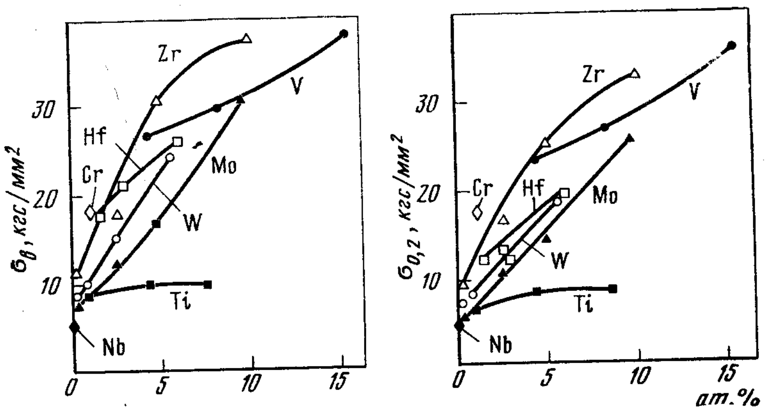


Рис. 68. Прочностные свойства двойных ниобиевых сплавов при 1095° С в зависимости от различных добавок легирующих элементов

пересыщенного твердого раствора. Наиболее эффективными упрочнителями при 1095° С оказались ванадий, цирконий, молибден и вольфрам (рис. 68) [208, 440]. Повышенная окисляемость на воздухе является одной из основных причин, сдерживающих более широкое применение ниобия.

Интересны данные о механических свойствах ниобиевых сплавов, содержащих разное количество примесей внедрения. Увеличение содержания кислорода с 0,05 до 0,5 мас.% заметно упрочняет сплавы ниобия с титаном, цирконием и гафнием при температурах 500—700° С, что связано с эффектом старения [441, 442]. При более высоких температурах эффект старения исчезает и «кислородное упрочнение» не может быть использовано. Но использование для упрочнения стабильных дисперсных фаз, образующихся в системах ниобий—металл IV группы (титан, цирконий, гафний) — примесь внедрения (кислород, углерод, азот), должно приниматься во внимание при разработке ниобиевых сплавов [443]. Свойства ряда многокомпонентных сплавов на основе ниобия исследованы в работах [478, 479].

Высокие прочностные свойства обнаружены у сплава ниобия с 28 мас.% вольфрама и 7 мас.% титана [444, 445]. Прочностные свойства сплавов ниобий—вольфрам—титан, а также других систем с ниобием могут быть существенно повышены за счет легирования небольшими добавками циркония. В структуре сплавов системы ниобий—вольфрам—титан обнаружен в дисперсной форме TiC, который при 1500° С переходит в твердый раствор; легирование цирконием увеличивает устойчивость карбидов (нагрев даже при 1700° С не переводит их в твердый раствор). Эти дисперсные частицы, по-видимому, сдерживают рост зерна и оказывают эффективное упрочняющее действие.

Можно предположить, что определенная часть эффекта упрочнения связана с дисперсными соединениями в виде окислов, карбидов, оксикарбидов, карбонитридов и т. д. [443]. В сплавах ниобия с 1 мас.% титана, 1 мас.% циркония и 1 мас.% гафния были обнаружены ZrO_2 и HfO_2 [440]. В сплавах системы ниобий—вольфрам—молибден—цирконий обнаружена карбидная фаза, величина и характер распределения которой определяются химическим составом сплава. В связи с этими данными важное значение приобретает термическая обработка ниобиевых сплавов. Весьма эффективно дисперсионное старение сплавов системы ниобий—вольфрам—молибден—цирконий—углерод за счет выделения упрочняющей фазы сложного состава типа (Nb, Zr, Mo, W) C [443]. Путем закалки этого сплава с 1700° С и последующего старения при 1100° С удалось повысить долговечность сплавов в 15—20 раз.

Из зарубежных ниобиевых сплавов наиболее высокопрочным является сплав F-48 (Nb + 15W + 5Mo + 1Zr) с пределом прочности при 20° С — 85 кгс/мм^2 и 1205° С — 25 кгс/мм^2. Однако имеются определенные технологические трудности при его обработке и использовании. Несмотря на трудности обработки многих сильнолегированных ниобиевых сплавов, из них получают различные изделия, в первую очередь листы.

В СССР выпускаются жаропрочные деформируемые сплавы ВН-1, ВН-2, РН-6, а также ряд других сплавов на основе ниобия, обладающих хорошей технологической пластичностью и свариваемостью. Длительная прочность сплава РН-6 за 100 ч при 1200° С составляет 11 кгс/мм^2, а кратковременная — 30 кгс/мм^2 при этой же температуре [479].

Ниобий благодаря значительным сырьевым ресурсам, а также прекрасной пластичности, достаточно высокой прочности, способности к сварке и другим свойствам является подходящей основой жаропрочных сплавов. Ниобиевые сплавы более перспективны по сравнению со сплавами нимоник для использования их при изготовлении газовых турбин. Применение ниобиевых сплавов в турбинах повышает КПД последних [26].

Некоторые высокопрочные ниобиевые сплавы весьма перспективны для применения в космической технике (системы тепловой защиты, емкости для щелочных металлов в теплообменниках ядерных реакторов) [446]. Сообщается о применении ниобиевых сплавов для изготовления антенн космических кораблей, возвращающихся в земную атмосферу [447].

Жаропрочные ниобиевые сплавы находят применение в электронной технике как заменители дефицитного тантала (экраны), а также молибдена (трубки и другие детали), который обладает меньшей пластичностью [478].

Хорошая коррозионная стойкость и малое сечение захвата тепловых нейтронов (1,1 б) делают ниобий перспективным конструкционным материалом для ядерных и термоядерных реакторов. Ниобий может противостоять действию расплавленного урана и

его сплавов, а также очищенных от кислорода натрия и лития, сплавов системы натрий — калий и других легкоплавких металлических материалов, которые могут быть использованы в качестве теплоносителей энергетических систем [208, 417, 446, 448].

Имеется еще одна исключительно важная область применения ниобия — создание сверхпроводящих материалов. Ниобий характеризуется максимальной среди металлов температурой перехода в сверхпроводящее состояние 8,9 К. Большинство технологичных сверхпроводящих сплавов на сегодняшний день создано на основе систем ниобий—цирконий и ниобий—титан. Сплавы этих систем характеризуются высокой технологической пластичностью, а также высокими критическими параметрами магнитного поля. В СССР на основе системы ниобий—цирконий разработаны сверхпроводящие сплавы РНС-1, РНС-2, РНС-3 [116]. Сплавы характеризуются значениями критического магнитного поля до 80 кГс, плотностью критического тока $4 \div 6 \cdot 10^4$ А/см^2 и температурой перехода в сверхпроводящее состояние 11К [116, 119].

Большой интерес представляют сплавы системы ниобий—олово, особенно соединение Nb_3Sn, на основе которого созданы сверхпроводящие магниты на 100 и 130 кГс [116]. Использование сверхпроводящих магнитных полей, получаемых с помощью сверхпроводящих ниобиевых сплавов и соединений, приведет к крупным успехам в космической, атомной технике, энергетике, откроет широкие перспективы перед физикой твердого тела.

Применение сверхпроводящих сплавов с участием ниобия позволит решить в значительной мере проблему создания новых совершенных быстродействующих ЭВМ, электронных устройств для приема и передачи сигналов на сверхвысоких частотах. По-новому могут быть решены проблемы передачи энергии на большие расстояния, защиты от радиации космических кораблей и т. д. Новые открытия в области физики элементарных частиц, прямое преобразование тепловой энергии в электрическую могут быть наиболее эффективно решены только с помощью применения сверхпроводящих материалов [116, 119].

7. СПЛАВЫ ТАНТАЛА

Чистый тантал характеризуется высокой пластичностью вплоть до температуры жидкого гелия, что связано с относительно большой областью существования твердых растворов внедрения, особенно большой растворимостью в тантале азота и кислорода (0,44 и 0,26 мас.% соответственно). По комплексу физико-механических свойств (температура плавления 3000° С, высокая пластичность, хорошая свариваемость) тантал может быть перспективным металлом для особожаропрочных сплавов. К сожалению, сырьевые ресурсы его очень ограниченны и составляют 1/70 запасов ниобия.

По-видимому, основным механизмом упрочнения тантала является образование твердых растворов при легировании. Наиболее эффективные упрочнители тантала вольфрам и молибден. Однако они одновременно значительно снижают и пластичность. В системе тантал—вольфрам наиболее оптимальными механическими свойствами обладает сплав тантал — 10 мас.% вольфрама. При сохранении достаточно высокой технологической пластичности этот сплав при 1200° С имеет предел прочности около 30 кгс/мм². Сплавы с большим содержанием вольфрама плохо обрабатываются давлением. Повышение прочности танталовых сплавов достигается усложнением их состава. В работах [286, 449, 450] исследованы сплавы системы тантал—ниобий—вольфрам, сплавы тантала с рением, гафнием, молибденом. Сплав тантал—30 мас.% ниобия—50 мас.% ванадия в рекристаллизованном состоянии имеет предел прочности при 20° С 67,3 кгс/мм² [440]. Хорошим сочетанием прочности и пластичности обладает сплав тантал—10 мас.% гафния—5 мас.% вольфрама [451]. Самыми жаропрочными являются сплавы тантала с вольфрамом и рением [452].

Чем выше чистота исходных компонентов сплава по примесям внедрения, тем больше допустимые пределы легирования и больше эффект упрочнения. Электронно-лучевая плавка позволяет повысить пределы легирования тантала вольфрамом до 15—20%. Освоено промышленное производство сплавов тантал—10 мас.% вольфрама, тантал—12,5 мас.% вольфрама и тантал—8 мас.% вольфрама—2 мас.% гафния, которые выпускаются в виде различных изделий [453]. Слитки сплава тантал—10 мас.% вольфрама при 1100—1370° С могут быть прокованы на сутунку толщиной 25 мм и далее прокатаны в лист толщиной до 0,26 мм при комнатной температуре без промежуточных отжигов [454]. Листы характеризуются хорошей пластичностью и свариваемостью в вакууме или инертном газе.

Основное достоинство танталовых сплавов — сочетание высокой прочности при повышенных температурах (до 2000° С), высокой пластичности и свариваемости. В США проводятся работы по выявлению возможности применения танталовых сплавов в соплах ракетных двигателей, конструкциях баллистических ракет и возвращающихся из космоса летательных аппаратов. Сплавы системы тантал—вольфрам—гафний при условии разработки для них надежных защитных покрытий от окисления могут быть использованы для нагреваемой обшивки космических кораблей [417]. Сообщается об изготовлении из этого сплава деталей ракетного сопла [208]. Этот сплав в небольших количествах используется в качестве пружинного материала в электронных приборах.

Чистый тантал находит широкое применение в качестве электрических конденсаторов (основная область применения), в химической аппаратуре, а также для изготовления конструкционных элементов электронных приборов и в хирургии [426].

8. СПЛАВЫ ТИТАНА, ЦИРКОНИЯ, ГАФНИЯ

Металлы IVA группы — титан, цирконий, гафний — характеризуются высокими температурами плавления и наличием полиморфного превращения. Переход из низкотемпературной гексагональной модификации в высокотемпературную кубическую происходит у титана при 882° С, циркония — при 865° С, гафния — при 1760° С; при этом металл резко теряет способность сопротивления воздействию внешних усилий [426].

Однако на основе этих металлов, особенно титана и циркония, разработано большое число композиций высокопрочных теплоустойчивых (до 500—700° С) конструкционных сплавов, способных работать в различных химически активных средах (морская вода, пар высоких параметров, атмосферы газовых турбин) или при низких температурах, например в жидком кислороде. Сплавы на основе α-, β- или $(\alpha + \beta)$-модификаций высокопластичны, могут работать при весьма низких температурах [454]. В последние годы стали разрабатываться сплавы на основе металлических соединений титана (титан—никель, титан—алюминий); эти сплавы способны работать при температурах до 1000° С, стойки к окислению и обладают целым рядом специфических свойств, например «эффектом памяти» [480].

Основные достоинства титановых сплавов — высокое отношение предела прочности к пределу текучести, хорошие технологические свойства и коррозионная стойкость. Предел прочности ряда титановых сплавов превышает при комнатной температуре 100 кгс/мм². Основные недостатки — относительно высокая стоимость, ограниченная свариваемость, способность к поглощению водорода из воздуха и искрообразование.

Титан стал распространенным промышленным цветным металлом, представляющим интерес для судостроительной, ракетной, газотурбинной техники, а также для химической и металлургической промышленности. По данным зарубежной печати [453], основное количество производимого в настоящее время титана используется для компрессоров газовых турбин самолетов, корпусов ракет и глубинных подводных лодок. Диаграммы состояния, номенклатура и свойства титановых сплавов содержатся в работах [453—456].

В настоящее время за рубежом уделяется большое внимание разработке сплавов на основе циркония, используемых в ядерном реакторостроении и химическом машиностроении. Благодаря малому сечению захвата тепловых нейтронов (0,18 б) и высокой коррозионной стойкости цирконий и его сплавы нашли применение для изготовления труб охлаждения, оболочек тепловыделяющих элементов и других конструкций энергетических ядерных установок. Наибольшее применение получил хорошо сваривающийся сплав системы цирконий—олово, так называемый цирколой.

Высокая коррозионная стойкость циркония в горячей азотной

кислоте любых концентраций, в кипящей серной кислоте (до 70%) и фосфорной кислоте (до 60%) определяет возможность широкого его применения в химическом машиностроении для изготовления насосов, теплообменников и других деталей.

Цирконий — важнейший легирующий элемент в производстве сверхпроводящих сплавов, высокопрочных и жаропрочных сплавов вольфрама, молибдена, ниобия.

В настоящее время известно свыше 180 областей применения циркония, его сплавов и соединений.

Гафний, благодаря высокому сечению захвата тепловых нейтронов (115б), имеет перспективу применения в элементах системы регулирования атомных реакторов [457, 486]. Высокие механические свойства, стойкость против радиации, коррозионная стойкость также являются важными предпосылками для применения гафния в атомной промышленности. Гафний находит применение в регуляторах топливных стержней атомных двигателей морских судов [458].

Высокие температуры плавления и кипения, низкое давление пара делают гафний перспективным высокотемпературным материалом. Гафний является эффективной легирующей добавкой ко многим тугоплавким сплавам, в том числе используемым в качестве катодных материалов в электронике. Сплавы гафния с ниобием и танталом рассматриваются как перспективный конструкционный материал для работы при температурах порядка 2000° С. Особенно считаются перспективными сплавы гафния с 20—30 мас. % тантала [459, 460]. Гафний сильно повышает жаропрочность тантала и ниобия, а также вольфрама [26, 396].

9. СПЛАВЫ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

Благородные металлы VIII группы привлекают к себе внимание своими особыми свойствами — стабильностью электрических свойств, жаростойкостью, пластичностью и коррозионной стойкостью. Особенно высокой технологической пластичностью отличаются палладий и платина, на основе которых разработано большое количество сплавов с особыми физическими свойствами. Исследование диаграмм состояния сплавов палладия с другими элементами, в особенности с переходными металлами, и определение закономерностей влияния их на свойства палладия позволили найти ряд интересных контактных и потенциометрических материалов, нашедших применение в промышленности [209, 461].

Система палладий—вольфрам является наиболее перспективной основой для разработки стабильных электрических сплавов [462]. Высокие температуры плавления и рекристаллизации сплавов палладия с вольфрамом, отсутствие превращений в твердом состоянии вплоть до 23 мас. % вольфрама определяют стабильность их свойств. Легирование палладия вольфрамом сильно повышает

удельное электросопротивление сплавов: при содержании 20 мас. % вольфрама величина удельного электросопротивления достигает 110 мкОм·см при температурном коэффициенте $4 \div 6 \cdot 10^{-5}$ [462]. Наблюдается также значительное увеличение прочности палладия при легировании его вольфрамом при сохранении достаточно высокой пластичности. Эти свойства позволили разработать на основе системы палладий—вольфрам ряд сплавов, которые нашли применение в новой технике в качестве коррозионно-устойчивых потенциометрических материалов, способных работать в ряде агрессивных сред. Например, вместо плохо сопротивляющегося коррозии манганина производство потенциометров переводится на сплавы системы палладий—вольфрам (ПдВ-20 и др.) [461].

Из других сплавов с благородными металлами весьма интересны сплавы палладия с иридием. Благодаря высокой упругости сплав палладия с 18 мас. % иридия нашел применение в авиационном приборостроении в качестве пружинных электроконтактов. Для высокотемпературных термопар используются платинородиевые сплавы. Платина-платинородиевые термопары характеризуются высокой стабильностью термоэлектрических свойств, хорошей коррозионной стойкостью и могут работать до 1500° С. Иридий и его сплавы являются перспективной основой для разработки высокотемпературных термопар, работающих в воздушной и нейтральной средах [209]. Например, предел применимости термопары Ir — (Ir — 60% Rh) определяется температурой плавления сплава 2340° С, при этом сохраняется линейная градуировочная характеристика. Результаты систематического исследования термо-ЭДС сплавов, стабильности термопар, данные о новых материалах для термопар приводятся в работе [463].

Сплавы платины с иридием (до 30 мас. % иридия) считаются очень надежными материалами для мощных контактов. В качестве их заменителей применяются сплавы с рутением, платины с осмием и платины с вольфрамом [209]. Сплавы на основе платины находят применение в качестве нагревателей электрических печей, рассчитанных на температуры до 1500° С; сплав 70 мас. % платины—30 мас. % родия пригоден для нагревательных печей, работающих до температуры 1800° С. Сплавы на основе металлов платиновой группы нашли применение для упругих элементов (растяжки, подвесы, торсионы и т. д.). Сплав ПлСр-20 (палладий—20 мас. % серебра) применяется в электроприборостроении для растяжек особо точных приборов.

Сплавы с участием осмия, иридия, рутения нашли применение в качестве износоустойчивых деталей приборов взамен природного осмистого иридия (иглы морских компасов, пяты вращающихся частиц измерительных приборов и т. д.). Добавки рутения эффективно упрочняют платину и палладий, а также значительно повышают электросопротивление этих металлов. Так например, добавка 5 мас. % рутения повышает твердость отожженной платины с 40 до 130 единиц по Виккерсу, а предел прочности с 12,6

до 42,4 кгс/мм² [464]. Сплав платина—10 мас.% рутения имеет предел прочности 60 кгс/мм² и твердость 190 единиц по Виккерсу. Влияние рутения на твердость палладия рассматривалось в работе [461]; 0,1 мас.% рутения повышает в 100 раз коррозионную стойкость титана в восстановительных средах [464, 481].

Рутений с палладием является наиболее доступным металлом платиновой группы. Это обстоятельство, а также тугоплавкость, высокие прочностные свойства и ряд других уникальных физических свойств рутения делают его чрезвычайно перспективной основой для разработки сплавов с особыми физическими свойствами. Одним из таких свойств является чрезвычайно высокая демпфирующая способность рутения. Рутений устойчив против действия ряда агрессивных сред, например соединений фосфора и азота (при температурах до 1000° С), и противостоит коррозионному действию свинца, олова, теллура, галия и индия при нагреве в атмосфере аргона до температур, на 1000° С превышающих точки плавления соответствующих металлов [464]. Обнаружено, что рутений, подобно некоторым видам бактерий, обладает способностью захватывать из атмосферы азот при нормальных температуре и давлении [465]. В последнее время благодаря глубокой очистке от примесей внедрения удалось достигнуть хорошей пластичности рутения, что открывает большие возможности для его легирования и. создания легкообрабатываемых высоколегированных рутениевых сплавов с заданными физическими свойствами.

Платиновые металлы находят применение в электронной технике в качестве антиэмиссионных покрытий в электровакуумных приборах, подложек, катодов, кернов и т. д. Широко применяются покрытия платиной, палладием, родием наиболее ответственных деталей различных приборов, а также в аналитической химии. Разрабатываются также конструкционные материалы на основе благородных тугоплавких металлов для работы при высоких температурах, в частности для стеклоплавильных сосудов [482]. Разработаны сплавы системы иридий—родий для работы в ракетных установках при 2000° С [466]. Установлено, что небольшие добавки ниобия (менее 1 мас.%) существенно улучшают технологическую пластичность, свариваемость иридия и одновременно повышают температуру рекристаллизации [467].

Сплавы платины и палладия широко применяются для ускорения различных химических реакций. В последние годы показана возможность создания эффективных мембранных катализаторов из сплава палладия с рутением, применяемых для реакций гидро- и дегидрогенизации циклогексана. Катализаторы характеризуются высокой селективностью и стабильностью, позволяют исключить протекание вторичных процессов, загрязняющих продукты реакции, снизить энергетические затраты и т. д. [209].

Палладий широко используется в качестве диафрагм для очистки водорода.

10. МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Наряду со сплавами тугоплавких и редких металлов интерес для новой техники представляют металлические соединения, среди которых много тугоплавких материалов и материалов с особыми физическими свойствами. Известно несколько тысяч соединений, причем в подавляющем большинстве они или совершенно не исследованы, или исследованы очень мало. Это практически еще нетронутая область, откуда в будущем для удовлетворения растущих нужд новой техники можно будет черпать все новые материалы со свойствами лучшими, чем у исходных металлов [140].

Разнообразие типов металлической связи и кристаллических структур создает у металлических соединений широкий спектр электрических, эмиссионных, оптических и других физических свойств [426]. Некоторые соединения уже начинают находить применение в технике [468].

Карбиды гафния и тантала наряду с углеродом являются самыми тугоплавкими веществами в природе: температура плавления карбида гафния 3900° С, карбида тантала — 3800° С. Высокими температурами плавления обладают карбиды и других тугоплавких металлов: NbC имеет температуру плавления 3760° С, VC — 2830°, W_2C — 2800°, ZrC — 3530°, TiC — 3150° С и т. д. Появились сведения [469], что неорганический полимер — сополимер карбидов гафния и титана (HfC; 4TiC) — плавится только при 4215° С.

Перечисленные тугоплавкие карбиды характеризуются также химической стойкостью, высокой термо-ЭДС. Определенный интерес представляет исследование термоэмиссионных свойств фаз внедрения. В последнее время удалось получить из жидкой фазы достаточно крупные монокристаллы тугоплавких карбидов [470]. Можно предполагать, что получение тугоплавких карбидов в монокристаллической форме позволит открыть новые свойства и будет способствовать ускорению их практического применения. Подробные сведения о фазах внедрения содержатся в монографии [40].

Благодаря высокой прочности, а также жаростойкости карбиды, бориды и частично нитриды находят все большее применение в качестве жаростойких материалов [40, 343].

Некоторые тугоплавкие металлы образуют с кремнием силициды, характеризующиеся более высокой жаростойкостью, чем входящие в состав этих соединений металлы [471]. Например, одно из таких соединений — дисилицид молибдена $MoSi_2$ — имеет температуру плавления 2030° С, длительная прочность его за 100 ч при 980° С равна 21 кгс/мм². $MoSi_2$ сохраняет стойкость против окисления вплоть до 1700° С, в то время как образующие его компоненты интенсивно окисляются при нагреве; нагреватели из $MoSi_2$ работают продолжительное время при температуре до 1700° С на воздухе. Дисилицид молибдена является одним из перспективных покрытий для ниобия, молибдена и вольфрама.

Металлические соединения типа σ- и χ-фаз, не находившие применения из-за своей хрупкости, в последнее время интенсивно используются в качестве термоэмиссионных материалов; сюда относятся σ-фазы в системах молибден—рений ($T_{пл} = 2600°$ C) и вольфрам—рений ($T_{пл} = 2800°$ C), χ-фазы в системах гафний—рений ($T_{пл} = 3000°$ C), цирконий—рений ($T_{пл} = 2500°$ C), ниобий—рений ($T_{пл} = 2700°$ C) и др. [305]. Имеются данные, что соединения типа σ-фаз характеризуются высоким удельным сопротивлением, например, σ-фаза в системе вольфрам—рений имеет $\rho = 300$ мкОм·см. Таким высоким удельным электросопротивлением не обладает ни один из существующих высокоомных сплавов. У этих фаз высокая звукопроводность. Обширное семейство металлических соединений с разнообразными физическими свойствами представляют фазы Лавеса типа AB_2.

Среди металлических соединений известно более 1000 сверхпроводников [116].

Сообщается о сверхпроводящих свойствах соединений редкоземельных металлов с благородными металлами [73, 209]. Подавляющее большинство сверхпроводящих соединений имеет сложную кристаллическую решетку с низкой симметрией и характеризуется хрупкостью при комнатной и гелиевых температурах. Особенностью сверхпроводящих соединений является высокая температура перехода, большая величина критического магнитного поля, например, соединения Nb_3Sn и V_3Ga характеризуются критическим магнитным полем до 250 и 350 кГс соответственно [305]. Установлена сверхпроводимость монокарбидов WC ($T_k \geqslant 10$ K) и MoC (от 2 до 14,3K) [472].

Своеобразны механические свойства металлических соединений, которые, как оказалось, весьма чувствительны к воздействию температуры [107, 426, 473]. При обычных условиях металлические соединения отличаются очень высокой твердостью и хрупкостью, что сдерживает их использование в технике. До последнего времени в металловедении господствовал взгляд, что металлические соединения из-за своей хрупкости не могут быть изготовлены в виде изделия какой-либо формы и поэтому вообще не имеют промышленной перспективы. Однако выяснилось, что металлические соединения хрупки только при обычной температуре, а при температурах, составляющих 70—90% от температуры плавления, все металлические соединения весьма пластичны [107].

Впоследствии было обнаружено и другое интересное явление — возрастание прочности металлических соединений при нагревании их до температур, составляющих 50—80% от температуры плавления, тогда как у пластичных металлов и сплавов прочность при нагревании всегда уменьшается по экспоненциальному закону [107]. Физико-химические причины этого эффекта пока еще недостаточно выяснены, но бесспорно, что он типичен для веществ со смешанной межатомной связью и зависит от возрастания доли металлической связи при нагревании соединений.

Ряд соединений характеризуется эффектом «механической памяти», который наиболее полно изучен на NiTi [480]. Эффект «термомеханической памяти» был обнаружен и на других материалах, имеющих полиморфные превращения, в частности у сплавов системы марганец—медь [484].

Металлические соединения имеют самые широкие перспективы использования их в современной технике. Подробный анализ развития исследований по металлическим соединениям, перспектив их применения содержится в работе [485]. Отмечается, что MnBi может найти применение в магнитооптическом способе записи различного вида информации, LiAl — при создании электрических батарей большой мощности, Zr_3Al — в качестве конструкционного материала ядерных реакторов и т. д. В настоящее время у нас в стране и за рубежом интенсивно развиваются работы по созданию материалов на основе металлических соединений (например, $LaNi_5$) для аккумуляторов водорода. Решение этой задачи связано со стремлением перейти на водородное топливо, что будет способствовать в значительной мере решению энергетической проблемы и охране окружающей среды.

Будет расширяться применение металлических соединений в радиоэлектронике, оптике, акустике [484].

ГЛАВА VI

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Кристаллизация является одним из важнейших физико-химических процессов, оказывающих решающее влияние на формирование структуры сплавов. Анализ процесса кристаллизации невозможен без знания диаграмм состояния. Диаграмма состояния позволяет проследить ход кристаллизации сплава любого состава, определить для каждой температуры количество закристаллизовавшейся части сплава, химический состав фаз и т. д.

Кристаллизацию можно определить как процесс, в ходе которого объем твердой фазы непрерывно увеличивается за счет жидкой. Если обе фазы существуют без изменения количественного соотношения между ними, то они находятся в равновесии. Но при малейшем отклонении от равновесия кристаллизация начнется вновь и будет проходить, пока равновесие не будет достигнуто в новых условиях. Температура, выше которой чистый элемент или соединение находятся в виде жидкой фазы, а ниже — в виде твердой, называется температурой плавления. Она является с термодинамической точки зрения единственной температурой, при которой кристаллическая твердая фаза находится в равновесии с жидкой. При этой температуре свободные энергии двух фаз равны. Ниже температуры плавления или кристаллизации стабильной является твердая фаза, так как она обладает меньшей свободной энергией; выше этой температуры стабильна жидкая фаза.

Температура плавления есть величина, постоянная для данного давления. Она изменяется с изменением давления в соответствии с уравнением Клапейрона—Клаузиуса

$$\Delta T/\Delta P = T_{пл}\,(V_2 - V_1)/L.$$

Для металлов температура плавления изменяется очень слабо от давления. В вакууме металл плавится практически при той же температуре, что и при атмосферном давлении. На практике чаще приходится иметь дело не с чистыми металлами, а со сплавами. В этом случае, как уже отмечалось, существуют температура начала (солидус) и конца (ликвидус) плавления. Для однородных сплавов (твердые растворы) любая точка между линиями ликвидуса и солидуса отвечает равновесию между твердой и жидкой фазами определенных составов. Если твердая фаза и находящаяся с ней в равновесии жидкая фаза имеют одинаковый состав, происходит конгруэнтное плавление. В двойных эвтектических системах в точке эвтектики, являющейся пересечением линий ликвидуса, жидкая фаза находится в равновесии с двумя разными твердыми фазами.

В случае перитектической системы жидкая фаза в перитектической точке также находится в равновесии при единственной температуре с двумя твердыми фазами. В монотектических системах жидкая фаза становится неустойчивой при температурах, близких к интервалу кристаллизации, и распадается на две отдельные жидкие фазы с разной плотностью. В монотектической точке в равновесии находятся две жидкие и одна твердая фаза.

Тип диаграммы состояния в значительной мере определяет особенности кинетики кристаллизации сплавов. Критерием равновесия в двух- и многокомпонентных системах является равенство химических потенциалов для каждого компонента в соответствующих фазах.

Физическая природа кристаллизации изучается на атомарном, микроскопическом и макроскопическом уровнях [487]. На атомарном уровне изучаются процессы, в результате которых происходит зародышеобразование кристаллов, осуществляется их рост или процессы, препятствующие этому росту. На микроскопическом уровне развиваются явления, определяемые тепловыми потоками, и диффузия примесей в затвердевающей жидкости. В макроскопическом масштабе большую роль играют процессы заполнения формы жидким металлом, газовыделения, теплоотвода через изложницу и т. д.

1. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ РАСПЛАВА

Рассмотрим некоторые особенности кристаллизации чистых металлов, а также металлов с растворенными в них примесями из расплава.

Механизм роста кристаллов из расплава изучен не так полно, как из пара и раствора, причем рост кристаллов рассматривается как двухстадийный процесс: образование зародыша и дальнейший последовательный его рост. Зарождение кристаллов с термодинамической точки зрения определяется как процесс образования новой фазы, отделенной от остальной системы поверхностью раздела. При температуре кристаллизации T_E свободные энергии жидкой и твердой фаз равны. Переходу из жидкого состояния в твердое соответствует уменьшение свободной энергии системы.

С другой стороны, образование поверхности раздела при возникновении зародыша приводит к некоторому увеличению свободной энергии системы. Зародыш может расти при условии уменьшения суммарной свободной энергии системы.

Исследуя кинетику кристаллизации, Я. И. Френкель предложил теорию гетерофазных флуктуаций и предпереходных состояний [488]. Согласно предложенной теории, зародыши твердой фазы должны существовать и при $T > T_E$, так как тепловое равновесие любой системы связано с непрерывно происходящими в ней флуктуациями различных величин, в частности плотности. Эти флуктуации плотности могут возникать не только при неизменном агрегатном состоянии (гомофазные флуктуации), но и путем

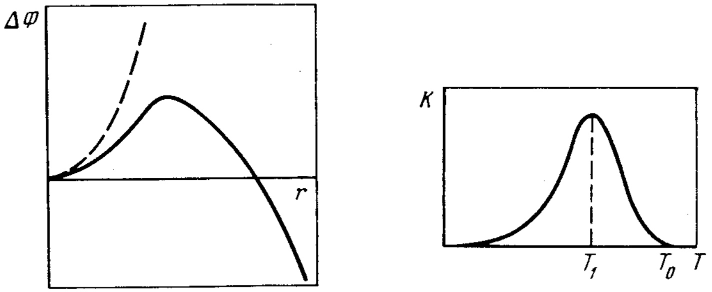


Рис. 69. Зависимости $\Delta\Phi = f(r)$ и $k = f(T)$

перехода небольших объемов наиболее вероятного агрегатного состояния в другое. Такие флуктуации Я. И. Френкель предложил называть гетерофазными. Вероятность их определяется формулой

$$P = A \exp(-\Delta\Phi/kT),$$

где $\Delta\Phi$ — увеличение термодинамического потенциала всей системы, A — постоянная.

$$\Delta\Phi = (\varphi_2 - \varphi_1)V + \alpha\sigma,$$

где φ_2 и φ_1 — удельные термодинамические потенциалы твердой и жидкой фаз, V — объем, σ — поверхность зародыша, α — коэффициент поверхностного натяжения.

Зародыши твердой фазы находятся в жидкости в состоянии статистического равновесия, т. е. одни из них растут, другие растворяются. Число зародышей каждого данного размера в среднем остается постоянным. По мере понижения температуры жидкости и приближения ее к T_E число зародышей растет, а средние размеры их увеличиваются. При температуре ниже T_E в уравнении $\Delta\Phi = (\varphi_2 - \varphi_1)V + \alpha\sigma$ первый член становится отрицательным и при определенном значении r $\Delta\Phi$ также становится отрицательным. Зависимость $\Delta\Phi$ от r изображена на рис. 69. При $T > T_E$ $\Delta\Phi$ возрастает с возрастанием r (пунктирная кривая). Чем больше степень переохлаждения, $T_E - T$, тем меньше значение критического радиуса зародыша. В случае шаровидных зародышей

$$r^* = 2\alpha/\Delta\varphi = 2\alpha T_E/L\,(T_E - T),$$

а увеличение термодинамического потенциала:

$$\Delta\Phi^* = \frac{16\pi}{3}\,\frac{\alpha^3 T_E^2}{L^2 (T_E - T)^2},$$

где L — скрытая теплота плавления. При $T_E = T$ r^* и $\Delta\Phi^*$ обращаются в бесконечность. Таким образом, при температуре термодинамического равновесия не происходит фазового перехода. Для того чтобы началась кристаллизация, необходима определенная степень переохлаждения. При этом с увеличением степени переохлаждения уменьшается критический размер зародыша и приращение термодинамического потенциала и соответственно увеличивается скорость кристаллизации пропорционально

$$P^* = A \exp(-\Delta\Phi^*/kT).$$

Однако с увеличением степени переохлаждения подвижность атомов, характеризуемая вязкостью среды η или коэффициентом самодиффузии D, уменьшается, что препятствует образованию зародышей, так как отделение молекул от исходной жидкой фазы требует определенной энергии активации U (обратный переход связан с энергией U', равной $U + L$).

Скорость кристаллизации должна быть пропорциональна произведению P^* на D. Она может быть выражена следующей формулой

$$K = C \exp[-(U + \Delta\Phi^*)/kT].$$

С увеличением степени переохлаждения P^* увеличивается, а D убывает. В результате K вначале возрастает, а затем проходит через максимум и начинает убывать (рис. 69).

Подобная зависимость наблюдалась Таманном при кристаллизации солей. Металлы характеризуются большой кристаллизационной способностью. Поэтому для них экспериментально наблюдается, как правило, восходящая часть кривой на рис. 69. При малых значениях K_{max} процесс кристаллизации в обычных условиях может не наблюдаться. Этим объясняется существование аморфных твердых тел. При создании экстремальных условий (сверхвысоких скоростей охлаждения) можно подавить процесс образования зародышей и получить металлические вещества с несвойственной им аморфной структурой [489]. Величина P для малых переохлаждений очень мала. Для гомогенного зарождения кристаллов необходимы очень большие переохлаждения. Практически гомогенной кристаллизации не происходит, так как в расплаве всегда имеются какие-то примеси, играющие роль катализатора этого процесса. Именно влиянием примесей объясняется тот факт, что степень переохлаждения при кристаллизации существенно зависит от объема расплава. Например, золото, обычно переохлаждающееся на 2—3°, в малых каплях переохлаждается более чем на 100°, платина — на 370° и т. д. Однако не все примеси оказывают каталитическое действие на процесс кристаллизации.

Для этого они должны иметь кристаллическую структуру, изоморфную структуре кристаллизующегося металла [490]. После возникновения зародыша скорость его роста определяется скоростью отвода скрытой теплоты кристаллизации от поверхности раздела жидкой и твердой фаз. Формирующаяся при этом структура кристалла определяется условиями роста и прежде всего величиной переохлаждения.

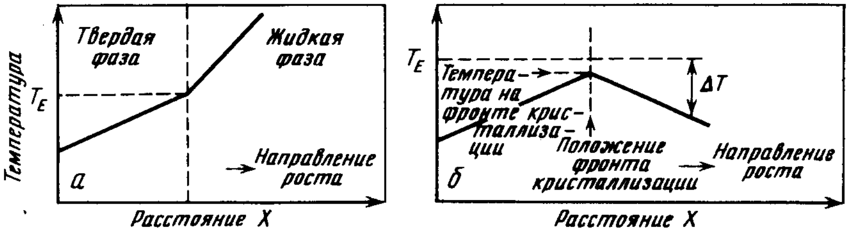


Рис. 70 Рост кристаллов при положительном (*а*) и отрицательном (*б*) температурном градиенте жидкости

На границе кристалл—расплав могут осуществляться два режима теплопередачи: с положительным температурным градиентом, когда теплоотвод осуществляется только через твердую фазу, и с отрицательным температурным градиентом, когда перенос тепла идет в двух направлениях: к твердому телу и жидкости (рис. 70). Как правило, в расплаве создается положительный температурный градиент, т. е. температура повышается по мере удаления от поверхности раздела. В этом случае количество тепла, отведенное в твердую фазу от поверхности раздела, равно суммарному количеству тепла, подведенному к поверхности раздела из жидкости и выделившемуся в виде скрытой теплоты кристаллизации. Уравнение теплопередачи записывается следующим образом [491]:

$$K_S A_S \frac{dT}{dx_S} = K_L A_L \frac{dT}{dx_L} + AL\rho \frac{dx}{d\tau},$$

где K — теплопроводность, A — поперечное сечение, T — температура, x — координата поверхности раздела, измеренная вдоль оси образца. Максимальная скорость роста кристалла определяется скоростью отвода тепла от фронта кристаллизации. При отсутствии переохлаждения, когда температурный градиент жидкой фазы $G_L = 0$, максимальная скорость определяется из выражения

$$R_{\max} = K_S G_S / L\rho,$$

где ρ — плотность металла, L — скрытая теплота кристаллизации.

Чтобы избежать неоднородного распределения примесей в расплаве, необходимо создавать определенный температурный градиент. Как будет показано, он должен быть тем больше, чем выше уровень содержания примесей. Таким образом, при выращивании кристалла скорость роста должна быть меньше $R_{\max}$.

Рассмотрим некоторые закономерности процесса роста кристаллов из металлических расплавов в предположении, что примеси неограниченно растворимы в жидкой и твердой фазах, равновесие между которыми определяется в двойных системах линиями ликвидуса и солидуса, а в тройных — соответствующими поверхностями. Как следует из диаграммы состояния, состав жидкой и твердой фаз непрерывно изменяется в процессе кристаллизации. Равновесные концентрации фаз характеризуются коэффициентом равновесного распределения

$$K_0 = C_S / C_L,$$

где C_S и C_L — равновесные составы твердой и жидкой фаз.

Коэффициент эффективного распределения $K_{эфф}$ выражается отношением

$$K_{эфф} = C_S / C_0,$$

где C_0 — средняя концентрация примеси.

По своему смыслу коэффициент распределения K аналогичен другим коэффициентам распределения между двумя фазами, например между двумя несмешивающимися жидкостями. В любой двухфазной системе химические потенциалы примеси в фазах равны:

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \lg a_1, \quad \mu_2 = \mu_2^0 + RT \lg a_2.$$

В равновесных условиях $\mu_1 = \mu_2$ и $a_1/a_2 = \text{const}$. В разбавленных растворах

$$a_1/a_2 = C_1/C_2 = K.$$

После возникновения в жидкой фазе способных к росту зародышей на образовавшейся поверхности раздела практически мгновенно устанавливаются равновесные концентрации, определяемые природой фаз, температурой и степенью кривизны поверхности раздела. Если принять поверхность раздела плоской, то пограничные составы определяются линиями ликвидуса и солидуса равновесной диаграммы состояния (рис. 71). С момента образования зародыша в жидкой фазе возникает градиент концентрации, так как участки жидкой фазы, прилегающие к зародышу, имеют более высокую концентрацию примеси B по сравнению с объемами жидкой фазы, удаленными от зародышевого центра. Это приводит к развитию диффузии в жидкой фазе, стремящейся понизить концентрацию примеси на границе раздела фаз.

Отвод атомов примеси от межфазной границы нарушает концентрационное равновесие и приводит к передвижению границы

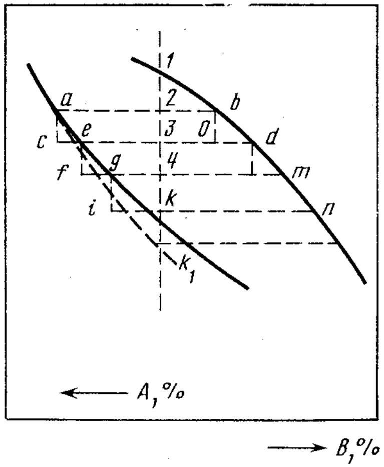


Рис. 71. Кристаллизация в системе с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях

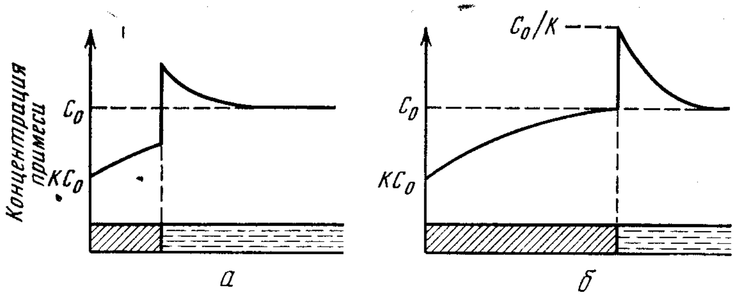


Рис. 72. Распределение примесей у фронта кристаллизации

а — промежуточное;
б — установившееся

раздела в сторону жидкой фазы, т. е. к росту кристалла, в результате чего концентрация компонентов на границе раздела вновь стремится к равновесной. При дальнейшем понижении температуры равновесная концентрация на межфазной границе будет изменяться, что будет усиливать химическую неоднородность жидкого и твердого растворов. Например, при охлаждении от точки *2* до точки *3* (рис. 71) в начальный момент состав твердого раствора определяется точкой *c*, а жидкого — точкой *o*. На границе раздела составы жидкой и твердой фаз соответствуют равновесным концентрациям, определяемым точками *e* и *d*. В результате происходит диффузия компонента *B* из наружных слоев твердого раствора во внутренние и одновременно диффузия компонента *B* в жидком растворе от межфазной границы в более отдаленные от нее объемы.

Если предположить, что поверхность раздела перемещается настолько медленно, что оттесненная примесь равномерно смешивается с незакристаллизовавшейся жидкой фазой благодаря диффузии и конвекции, и скорость диффузии примеси в твердой фазе достаточно велика, чтобы поддерживать равновесную концентрацию с оставшейся жидкой фазой, то имеет место стацио-

нарное равновесие. В конечном итоге при этих условиях кристаллизации сплав превращается в однородный равновесный твердый раствор. Однако такие условия кристаллизации не реализуются на практике.

Степень ликвационной микронеоднородности при кристаллизации твердых растворов зависит от скорости охлаждения и при определенном значении последней проходит через максимум [14]. Избегнуть ликвационной микронеоднородности можно лишь при ничтожно малых скоростях охлаждения, обеспечивающих максимальное приближение к равновесной кристаллизации, или при сверхвысоких, подавляющих диффузионные процессы [520].

В чистых металлах возможно только термическое переохлаждение расплава. В сплавах оно может возникать в результате изменения как температуры расплава, так и его состава. Переохлаждение, связанное с изменением состава, называют концентрационным [487]. Так как в металлах всегда есть примеси, то концентрационное переохлаждение в них неизбежно. Оно во многом определяет особенности структуры роста металлических кристаллов. Уравнение концентрационного профиля в случае направленной кристаллизации слитка было выведено Пфанном [492]: $C = KC_0 (1 - g)^{K-1}$, где g — доля закристаллизовавшейся фазы. Уравнение было выведено в следующем приближении: 1) в двухфазной системе расплав в любой момент времени однороден, 2) диффузия примеси в твердую фазу практически отсутствует, 3) K — const. При $K < 1$ первоначально образующаяся твердая фаза имеет состав C_0K_0, что приводит к возникновению перед фронтом кристаллизации слоя жидкости с концентрацией примеси более высокой, чем C_0. В последующих слоях эта концентрация будет возрастать и последняя порция кристаллизующегося расплава будет иметь состав C_0/K_0 (рис. 72).

Нормальная кристаллизация происходит при вытягивании кристаллов из расплава и в методе Стокбаргера. Условия несколько меняются, когда жидкая зона перемещается вдоль слитка. Из-за того, что жидкая фаза подпитывается веществом состава C_0, ее состав меняется не столь резко, как должно быть при направленной кристаллизации. Когда зона достигает конца слитка, она кристаллизуется по закону нормальной кристаллизации. При отсутствии механического перемешивания, когда распределение примеси в жидкой фазе определяется только диффузией и конвекцией перед фронтом кристаллизации, концентрация примеси непрерывно повышается. В процессе направленной кристаллизации при постоянной скорости роста устанавливается стационарный режим, при котором количество примеси, скапливающееся перед фронтом кристаллизации, будет равно количеству примеси, диффундирующему в жидкую фазу. Максимальная концентрация примеси в этом случае будет C_0/K_0 (рис. 72). Скорость отвода примеси в жидкую фазу определяется коэффициентом диффузии при отсутствии перемешивания расплава, процесс накопления

примеси — скоростью перемешивачия фронта кристаллизации R. Уравнение диффузии для стационарного режима можно записать в виде

$$D\,(d^2C/dx^2) + R\,(dC/dx) = 0.$$

Найдем граничные условия для уравнения при $x = 0$, $C_L = C_0/K_0$ при больших значениях $xC_L = C_0$. Тогда

$$C_L = C_0\left[1 + \frac{1-K_0}{K_0}\exp\left(-R/Dx\right)\right], \qquad (1)$$

где C_L — концентрация примеси в расплаве на расстоянии x от фронта кристаллизации; C_0 — исходная концентрация примеси в расплаве; K_0 — коэффициент распределения примеси; R — скорость перемещения фронта кристаллизации; D — коэффициент диффузии примеси в жидкости. Уравнение характеризует распределение примеси в расплаве в области установившегося состояния.

Расплав в любой точке x имеет соответственно равновесную температуру ликвидуса [491]:

$$T_L = T_0 - mC_L, \qquad (2)$$

где T_0 — температура плавления чистого металла, m — угловой коэффициент линии ликвидуса (принимается постоянным).

Из уравнений (1) и (2) получается

$$T_L = T_0 - mC_0\left[1 + \frac{1-K_0}{K_0}\exp\left(-\frac{R}{D}x\right)\right].$$

Этим уравнением описывается кривая равновесной температуры ликвидуса. Эта температура, определенная для какой-либо точки расплава перед фронтом кристаллизации, не является действительной, соответствующей этой точке. Только на фронте кристаллизации при стационарном режиме кристаллизации температура жидкости при стационарном режиме соответствует ликвидусу

$$T_L = T_0 - mC_0/K_0.$$

В любой другой точке вдоль направления перемещения фронта кристаллизации действительная температура будет равна

$$T = T_L + G_L x,$$

где G_L — температурный градиент в расплаве, а T — действительная температура в точке x, или

$$T = T_0 - mC_0/K_0 + G_L x.$$

При совмещении графика действительной температуры расплава и кривой равновесной температуры ликвидуса видно, что температура некоторой части расплава перед фронтом кристаллизации более низкая, чем температура ликвидуса, т. е. расплав находится в переохлажденном состоянии (концентрационное переохлаждение) (рис. 73, *а*). Оно может быть ликвидировано, если

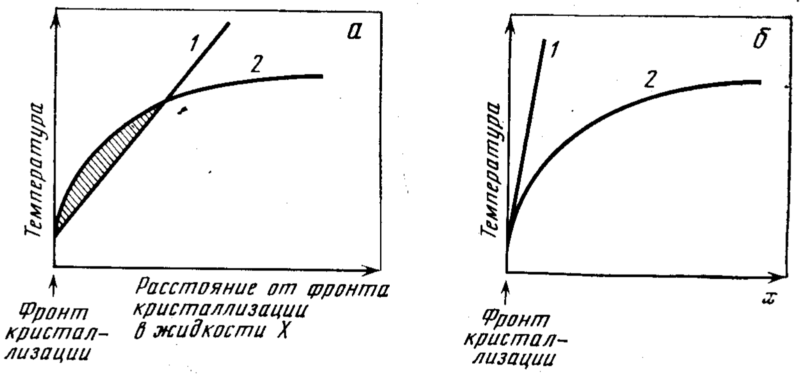


Рис. 73. Образование концентрационного переохлаждения (*а*) и его устранение при увеличении температурного градиента (*б*)

1 — температурный градиент расплава; *2* — равновесные температуры (ликвидус)

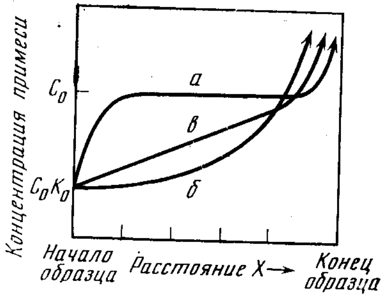


Рис. 74. Распределение примесей вдоль образца, закристаллизовавшегося в различных условиях

а — при переносе жидкости вследствие диффузии;
б — при полном перемешивании жидкости;
в — при частичном перемешивании жидкости вследствие конвекции

градиент температуры в расплаве сделать равным или большим, чем градиент температуры ликвидуса (рис. 73, *б*), и, наоборот, переохлаждение будет увеличиваться с уменьшением температурного градиента расплава. Рассмотренные положения справедливы и для $K_0 > 1$. При выделении твердой фазы расплав в этом случае вблизи фронта кристаллизации обедняется примесью, что приводит к диффузии примеси к фронту кристаллизации. В работе [490] рассматриваются три возможных случая распределения примеси в слитке в зависимости от условий кристаллизации, которые графически представлены на рис. 74. Первому случаю (*а*) соответствуют следующие условия: 1) перемешивание жидкости осуществляется только за счет диффузии; 2) диффузия в твердой фазе отсутствует; 3) при затвердевании на фронте кристаллизации поддерживается равновесие; 4) K_0 — постоянная величина.

При этом образовавшаяся в начале процесса твердая фаза имеет состав C_0K_0 и быстро обогащается примесью до состава C_0. Состав жидкой фазы вблизи фронта кристаллизации изменяется до C_0/K_0. При кристаллизации последней части образца концентрация примеси резко возрастает. Вследствие этого состав сле-

дующей порции закристаллизовавшегося металла лишь слегка превышает C_0/K_0. По мере кристаллизации концентрация примеси в твердой фазе постепенно увеличивается в соответствии с увеличением ее в оставшейся жидкой фазе. Вблизи конца образца содержание примеси в твердой фазе быстро увеличивается. Кривая *в* представляет собой промежуточный случай, когда жидкость перемешивается частично. Следует отметить, что все рассмотренные случаи справедливы для кристаллизации с плоским фронтом. При образовании ячеистой или дендритной структуры концентрационные кривые приближаются к кривой *а*.

Рассмотренные условия, возникающие на фронте кристаллизации (распределение примесей и температуры), определяют особенности структуры поверхности раздела твердой и жидкой фаз. Основные закономерности роста как для легкоплавких, так и для тугоплавких металлов получены главным образом путем исследования поверхности раздела между жидкой и твердой фазами при росте монокристалла. При исследовании механизма присоединения атомов к поверхности раздела [487] показано, что при совпадении поверхности раздела фаз с одной из главных кристаллографических плоскостей наблюдается ступенчатый рост кристалла. Поверхность раздела состоит из серии коротких и длинных ступенек. Рост происходит путем бокового перемещения ступеней (рис. 75). Скорость движения близких одна к другой ступенек

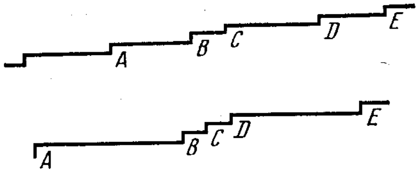


Рис. 75. Образование ступенек роста

будет замедленной из-за разогрева скрытой теплотой кристаллизации. Ступеньки B и C будут двигаться медленно, а A и D — быстрее. В результате образуется ступенька (B, C и D). Предположение о ступенчатом росте металлических кристаллов было проверено путем изучения топографии поверхности раздела при кристаллизации легкоплавких металлов (свинец, висмут).

При исследовании топографии поверхности раздела при росте кристаллов в условиях значительного «концентрационного» переохлаждения была обнаружена ячеистая структура [130, 487, 493, 494]. На поверхности раздела наблюдалась сетка ячеек, центральная часть которых выступала над поверхностью, вдаваясь в расплав. С увеличением концентрационного переохлаждения (повышение содержания примесей, увеличение скорости роста) ячейки превращались в дендриты. Представления о механизме образования ячеистой и дендритной структуры изложены в работе [487, 494]. При движении поверхности раздела с конечной скоростью диффузионные процессы в твердой и жидкой фазах не будут успевать приводить систему в равновесное состояние.

В результате примеси будут накапливаться у поверхности раздела (фронт кристаллизации), что приводит к возникновению концентрационного переохлаждения. На поверхности раздела появляется ряд выступов, врастающих в переохлажденный расплав (рис. 76). Если выступ B будет расти с той же скоростью и при той же температуре, что и точка C на плоской поверхности, то распределение концентрации от точки C в глубь расплава будет таким же, как и от точки A. Тогда между B и C возникнет градиент концентрации и примесь будет диффундировать от B к C. Концентрация в точке C, а следовательно, и в точке A будет повышаться, а температура ликвидуса снижаться. Затвердевание в B будет происходить при более высокой температуре, так как вблизи этой точки примесей меньше. Выступ B будет продолжать расти с той же скоростью, что и A, но при более высокой

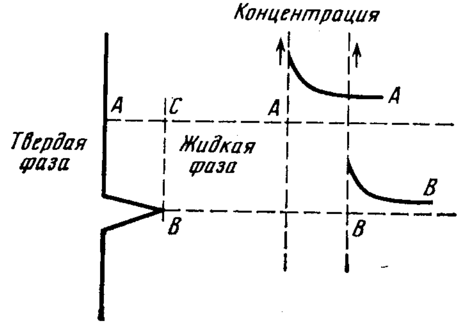


Рис. 76. Распределение примесей в расплаве непосредственно перед поверхностью раздела с выступами

температуре из-за диффузии примесей в боковом направлении. Температура у основания выступа выше, чем в точке A, благодаря чему возникает боковой тепловой поток, обеспечивающий лучший отвод теплоты кристаллизации, которая выделяется в точке B. Это приводит к ускорению роста выступа B и замедлению — в точке A.

Рост выступа продолжается до тех пор, пока не выравнится температура у основания выступа и в точке A. Таким образом, высота выступа является функцией градиента температуры в расплаве, концентрации примесей вблизи поверхности раздела (последняя определяется скоростью роста) и скорости диффузии примесей в жидком металле. Необходимо отметить преимущественный рост дендритов по определенным кристаллографическим направлениям. Ниже иллюстрируется связь направления дендритного роста с типом кристаллической решетки [487]:

Кристаллическая решетка металла	Направление дендритного роста
Гранецентрированная кубическая	[001]
Объемноцентрированная кубическая	[001]
Плотноупакованная гексагональная	[0001]
Тетрагональная	[110]
Типа алмаза	[112]

На основании многочисленных экспериментальных данных установлено, что в зависимости от условий роста металлических монокристаллов могут формироваться ступенчатая, ячеистая и дендритная структуры. Возможно также сочетание двух структур одновременно, например ячеистой и дендритной. Дендритную форму роста кристаллов связывают также с неодинаковой поверхностной энергией отдельных элементов кристалла (вершин, ребер и граней) и объясняют этим неодинаковую склонность к образованию дендритных форм у разных металлов [521].

При анализе дендритного роста вводят критерий стабильности в виде $v\rho^2 = \mathrm{const}$, где v — скорость роста дендрита, ρ — радиус в вершине дендрита [557]. При определенных условиях $v\rho^2 = 8\pi^2\alpha d_0$, где α — коэффициент диффузии в жидкой фазе, d_0 — длина капиллярности ($d_0 \approx 10^{-7}$ см). Если рост контролируется термической диффузией, $d_0 = T_{пл}\gamma/L\Delta T$. Когда рост контролируется химической диффузией, $d_0 = \gamma VC/(C - C_\infty)K_B T_{пл}$. Здесь γ — поверхностное натяжение, $T_{пл}$ — температура плавления, L — теплота плавления, ΔT — переохлаждение в жидкой фазе, V — атомный объем, C — концентрация в жидкости на межфазной поверхности, C_∞ — концентрация в жидкости вдали от поверхности. Приведенное соотношение позволяет определить связь между v и ρ в зависимости от ΔT, которая согласуется с экспериментальными данными [557].

В рамках теории линейной устойчивости Иванцова рассмотрено также влияние поверхностного натяжения на устойчивость вершины растущего кристалла [557]. Показано, что при больших скоростях роста вершина дендрита стабилизируется, но боковая неустойчивость, приводящая к появлению боковых ветвей дендрита, продолжает существовать.

Важной характеристикой процесса кристаллизации является скорость, которая может быть определена как производная закристаллизовавшейся массы по времени $d\mu/d\tau = KdV/d\tau$, где V — объем закристаллизовавшейся части сплава.

Вместо объемной скорости можно рассматривать линейную скорость кристаллизации $dS/d\tau$ [14].

Для более полного и глубокого описания процесса кристаллизации используется понятие скорости или интенсивности кристаллизации как производной массы по температуре, рассмотренное А. А. Бочваром. Эта характеристика непосредственно связана с диаграммой состояния. Как следует из правила рычага, каждой температуре соответствует определенная степень полноты кристаллизации [14]. Для разных сплавов в зависимости от относительной кривизны линий солидуса и ликвидуса при понижении температуры на одинаковую долю интервала кристаллизации закристаллизовываются совершенно различные доли всей массы сплава. Для характеристики интенсивности кристаллизации вводится величина, называемая темпом кристаллизации, которая определяется как производная массы по температуре $d\mu/dt$.

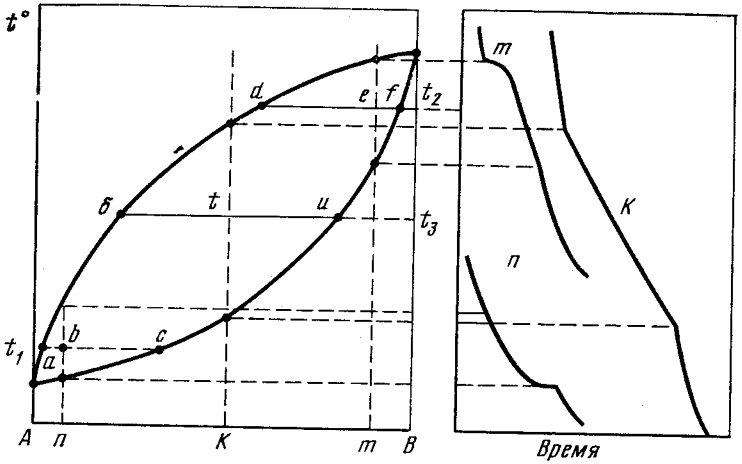


Рис. 77. Интенсивность кристаллизации сплавов в зависимости от состава

Как видно из рис. 77, в системе с непрерывной растворимостью должен существовать сплав состава K, для которого $d\mu/dt = 0$, т. е. темп кристаллизации не зависит от температуры. В отличие от сплава K в сплаве n приращение массы на 1° падения температуры изменяется на начальных стадиях кристаллизации мало, а в сплаве m, наоборот, сильно. Понятие о темпе кристаллизации объясняет, почему для одних сплавов системы на кривой охлаждения четко выявляется начало кристаллизации и плохо конец, а для других сплавов, наоборот, плохо улавливается точка ликвидуса и четко — точка солидуса. Конечно, на степень проявления точек ликвидуса и солидуса на кривой охлаждения значительное влияние оказывает теплота кристаллизации. Относительная четкость точек ликвидуса увеличивается, если теплота кристаллизации больше у тугоплавкого металла, и уменьшается, если теплота кристаллизации больше для легкоплавкого металла.

Знание основных физических закономерностей кристаллизации, которые в равной мере справедливы для всех металлов и сплавов, в том числе и редких, позволяет управлять формированием структуры слитка, а следовательно, и его физико-механическими и технологическими свойствами. Управление процессом кристаллизации дает возможность изменять структуру в широком диапазоне: от аморфного состояния (казалось бы, не свойственного металлическому веществу) до монокристаллического.

В формировании окончательной структуры отливки важную роль играют такие параметры, как скорость кристаллизации и температурный градиент жидкой фазы [487, 491]. Например, для получения столбчатой структуры необходимо стремиться к максимальному температурному градиенту в жидкой фазе G_L и минимальной скорости зарождения центров кристаллизации. В этих

условиях уменьшается вероятность зарождения кристаллов перед фронтом кристаллизации. Для получения равноосной структуры необходимо переохлаждение всей отливки. Чем выше степень переохлаждения, тем больше скорость объемной кристаллизации (увеличивается число зародышевых центров) и меньше величина зерна.

Существуют различные методы и технологические приемы, позволяющие регулировать упомянутые выше параметры кристаллизации и тем самым получать необходимую структуру, обеспечивающую требуемые свойства. Применительно к редким тугоплавким металлам в последние годы развиваются успешно методы гарниссажной плавки, позволяющие получать слитки с равномерным химическим составом и мелким зерном [26, 506, 507]. Расплавление металла при гарниссажной плавке осуществляется с применением различных тепловых источников: электрической дуги, электронного луча, низкотемпературной плазмы.

Все большее распространение начинает находить гарниссажная плавка с расходуемым электродом [506]. Для фасонного литья тугоплавких металлов применяется метод гарниссажной плавки с поворотным тиглем. В области плавки тугоплавких металлов достигнуты большие успехи. Молибденовые слитки получают массой более 1000 кг, а слитки тантала достигают 10 т [26].

Наряду со скоростью кристаллизации и температурным градиентом значительное влияние на процесс кристаллизации оказывают примеси. Как уже отмечалось, растворимые примеси вызывают концентрационное переохлаждение, что способствует возникновению центров кристаллизации и измельчению структуры [487, 490]. Причиной модифицирования структуры при добавлении растворимых примесей (поверхностно-активных) является уменьшение поверхностного натяжения на границе кристалл—расплав, уменьшение критического радиуса зародыша [508]. Другие примеси вызывают модифицирование структуры в результате образования тугоплавких соединений (гетерогенная кристаллизация). При плавке редких тугоплавких металлов в качестве модифицирующих добавок используются титан, цирконий, редкоземельные металлы, бор [26, 509]. Эффективно использование в этих целях комплексных добавок (модифицирование молибдена бор-активными лигатурами) [510]. Заслуживает внимания ультразвуковой метод воздействия на процесс кристаллизации металлов и сплавов. Однако этот вопрос еще недостаточно разработан, особенно применительно к тугоплавким металлам [511].

Характерной особенностью обычных процессов разливки является их непрерывность. Стремление к повышению производительности процесса и улучшению качества отливки привело к разработке методов непрерывной разливки, при которых расплавленный металл непрерывно заливается в кристаллизатор и непрерывно удаляется из него в затвердевшем состоянии [512]. Принципиальным отличием непрерывной разливки от прерывных

методов получения слитков является постоянство во времени формы и уровня фронта кристаллизации и скорости затвердевания. Эти методы интенсивно развиваются для стали и цветных металлов. Для редких металлов они не получили развития, очевидно, из-за сравнительно небольших объемов производства. В известной мере принцип непрерывной разливки был использован при плазменном выращивании монокристаллов тугоплавких металлов (непрерывное вытягивание затравочного кристалла вниз происходит по мере подпитки наведенной на его торце жидкой ванны).

Большой интерес представляет разработка методов получения металлических веществ с аморфной структурой путем подавления центров кристаллизации в результате резкого охлаждения. Высокая скорость отвода тепла достигается принципиально непосредственным контактом расплава с металлом, характеризующимся высокой теплопроводностью [177]. Один из эффективных методов получения таких материалов заключается в подаче струи расплавленного металла через быстро вращающиеся валки [513—515]. Высокая степень переохлаждения (10^5—10^6 град/с) подавляет возникновение центров кристаллизации и фиксирует аморфную структуру. Переохлажденный металл одновременно деформируется в очаге деформации и выходит из валков в виде тончайшей ленты микронных сечений.

Такие вещества обладают важными для техники электрическими и магнитными свойствами: высокой магнитной проницаемостью, повышенным электросопротивлением и т. д. Исследование ближнего порядка в аморфных пленках хрома и кремния показало, что аморфные фазы в пределах 1-й координационной сферы характеризуются упаковкой атомов, приближающейся в случае хрома к размытой гцк решетке, а в случае кремния — к искаженной оцк решетке [522]. Аморфные сплавы, полученные закалкой из жидкого состояния, делятся на две группы [177]: 1) сплавы на основе теллура с элементами IIB и IVB групп периодической системы; 2) металлические сплавы на основе палладия, платины, родия с кремнием, германием или сурьмой.

В настоящее время развитие методов быстрой закалки из жидкой фазы позволило значительно расширить диапазон получаемых металлических веществ с аморфной структурой. Сообщается о получении аморфной структуры на молибдене, сплаве Ti — 6Al — 4V, $Fe_{80}P_{13}Co_7$ [516]. Получены аморфные сплавы на основе железа, никеля, кобальта с кремнием и бором [517]. Отмечается [519] корреляция между температурой перехода в аморфное состояние T_g и теплотой смешения. Зависимость T_g от состава в сплавах систем палладий—никель—кремний, палладий—кобальт—фосфор, палладий—железо—фосфор очень похожа на зависимость $-\Delta H$ от состава. Упорядочение атомов металлических компонентов увеличивает, а расслоение уменьшает T_g. Высказывается мнение, что на T_g не влияет расположение растворенных атомов по типу замещения или по типу внедрения [519].

2. ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ РОСТА ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ ИЗ РАСПЛАВА

Отмеченные выше некоторые закономерности кристаллизации из расплава были получены на легкоплавких металлах или металлах средней тугоплавкости. Механизм роста тугоплавких монокристаллов, видимо, не должен принципиально отличаться от механизма роста монокристаллов легкоплавких металлов. Некоторые особенности может вносить лишь характер взаимодействия тугоплавких металлов с примесями внедрения. Часто наблюдаемая чрезвычайно малая растворимость примесей внедрения в твердой фазе тугоплавких металлов приводит в результате сегрегации при кристаллизации к возникновению второй фазы.

Нами было исследовано влияние кристаллографической ориентировки, скорости роста и температурного градиента на структуру роста монокристаллов вольфрама.

Выращивание проводилось от затравок в четырех основных кристаллографических направлениях: [111], [110], [112], [100].

При выращивании монокристаллов вольфрама с положительным температурным градиентом порядка 200 град/см при интенсивном перемешивании жидкой фазы получали плоский фронт кристаллизации. Высокий температурный градиент жидкой фазы в сочетании с интенсивным перемешиванием расплава исключали концентрационное переохлаждение и тем самым препятствовали образованию выступов на поверхности раздела. Поверхность раздела имеет вид ступенчатых террас. На рис. 78 показаны электронно-микроскопические фотографии поверхности монокристалла вольфрама, перпендикулярной направлению роста [110].

На поверхности отчетливо видны широкие ступеньки роста, которые, в свою очередь, состоят из более мелких ступенек. Размер больших ступенек 4—5 мкм, размер малых видимых ступенек 1 мкм. Обнаружение ступенек роста на монокристаллах вольфрама подтверждает слоистый или ступенчатый механизм роста металлических кристаллов [487, 496]. В данном случае рост кристаллов происходит путем бокового движения ступенек за счет встраивания атомов в изломы ступенек. Скорость такого «бокового» движения ступенек зависит от скорости теплопередачи через поверхность раздела и от выделения скрытой теплоты кристаллизации при затвердевании. При этом близко расположенные ступеньки растут медленнее, чем широко отстоящие, из-за разогрева скрытой теплотой кристаллизации.

Механизм распределения примесей (микросегрегации) при кристаллизации со ступенчатой поверхностью раздела был предложен Тиллером для случая, когда содержание примесей значительно меньше предела растворимости [497].

Нами выращивались монокристаллы вольфрама с содержанием углерода 0,005 и 0,01 мас.%. Такое содержание углерода

в вольфраме заметно расширяет температурный интервал кристаллизации, что вызывает сильную ликвацию. Поэтому при данном уровне содержания примесей наряду с микросегрегацией существует и другой механизм распределения примесей, с которым связано распределение карбидной фазы в структуре монокристалла вольфрама. Диффузия углерода в твердую фазу при данных скоростях выращивания монокристалла вольфрама практически не происходит, а жидкая фаза непрерывно обогащается углеродом по мере продвижения фронта кристаллизации, постепенно приближаясь к эвтектическому составу ($W + W_2C$) (рис. 79, *а*).

При боковом росте ступенек температура кристаллизации расплава по мере обогащения его примесью (углеродом) будет непрерывно уменьшаться. В результате образуется форма фронта кристаллизации, показанная на рис. 79, *б*. Между растущими навстречу одна другой ступеньками образуется впадина типа *C*, переходящая в глубокую узкую канавку, которая резко вдается в твердую фазу, так как состав жидкой фазы в этой канавке близок к эвтектическому, и соответственно температура кристаллизации значительно ниже температуры кристаллизации основного расплава.

Таким образом, при выращивании монокристалла вольфрама с данным уровнем содержания примесей (0,005 и 0,01 мас.% углерода) за ступенчатым фронтом кристаллизации тянутся канавки, заполненные незакристаллизовавшимся расплавом. При наличии слегка вогнутой со стороны твердой фазы поверхности раздела канавки должны расходиться от центра по радиусу. В результате кристаллизации на дне канавки сплава эвтектического состава образуются карбиды вольфрама — W_2C. Они располагаются вдоль малоугловых границ, возникновение которых обусловлено несовпадением кристаллографических граней склонов канавки и различием кристаллических решеток возникающих фаз.

Описанные процессы, происходящие на поверхности раздела жидкой и твердой фаз, приводят к возникновению полосчатой структуры. После травления монокристаллов вольфрама, выращенных с большим положительным температурным градиентом, наряду с чередующимися светлыми и темными продольными полосами (результат различной травимости граней) выявлялись четкие линии, расположенные вдоль образца, которые, как показали рентгеновские исследования, оказались границами разориентированных областей (полосчатая структура) (рис. 80).

Эта структура может рассматриваться как субмакроструктура, т. е. дефект в макромасштабе. Полосчатая структура состоит из совокупности столбиков приблизительно треугольного сечения, параллельных оси образца. Угол относительного поворота соседних столбиков составлял от нескольких десятков минут до 5°. При увеличении содержания углерода до 0,02 мас.% и более угол разориентировки столбиков возрастает до 8—10°, т. е. практически получается поликристаллический вольфрамовый пруток

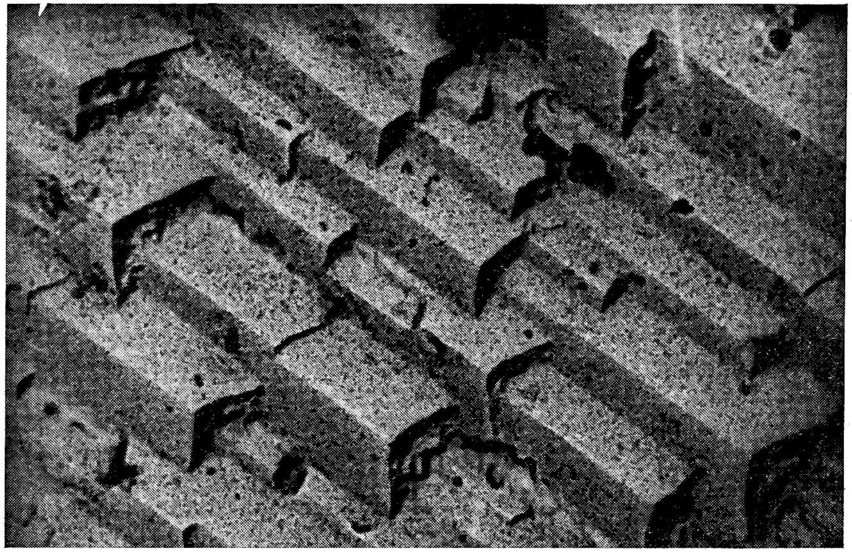


Рис. 78. Ступеньки роста монокристаллов вольфрама, × 1800

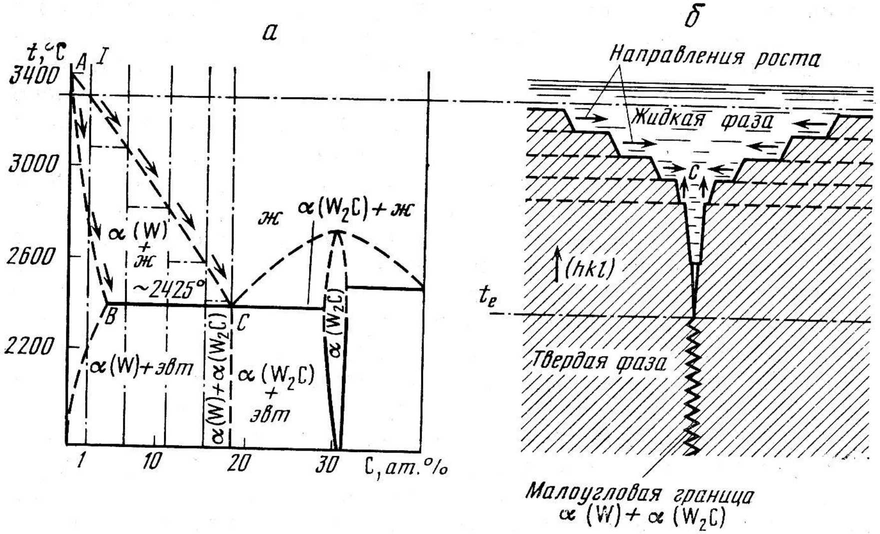


Рис. 79. Диаграмма состояния системы вольфрам—углерод (*а*) и схема образования малоугловых границ (полос) (*б*)

с вытянутыми вдоль оси слитка зернами. Суммарный угол всех поворотов в одном направлении равен суммарному углу поворотов в противоположном направлении. Направление роста соседних полос параллельно оси роста кристалла, что подтверждается лауэграммами, снятыми последовательно с трех соседних полос монокристалла путем его поворота в плоскости, перпендикулярной оси роста.

Металлографическое исследование полосчатой структуры показало присутствие карбидов на границах полос. Замечено, что

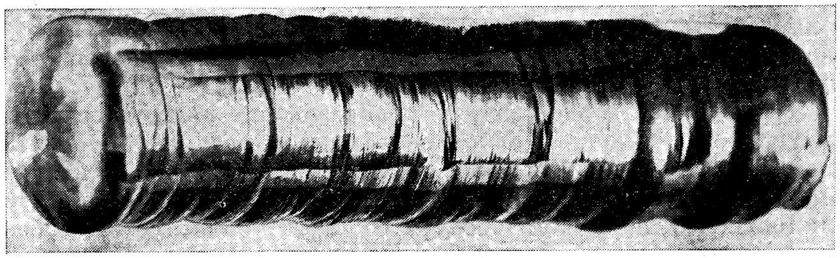


Рис. 80. Полосчатая структура монокристалла вольфрама

форма карбидов здесь зависит от скорости выращивания. При выращивании со скоростью 2 мм/мин выделения имеют вид коагулированных частиц, что связано с более длительным временем пребывания при высокой температуре, а при выращивании со скоростью 6 мм/мин наблюдается пластинчатая форма включений, так как процессы коагуляции не успевают проходить. Наряду с первичными карбидами, располагающимися вдоль полос, в структуре монокристалла вольфрама имеются беспорядочно расположенные карбиды, выделившиеся из твердого раствора при охлаждении монокристалла. Эти карбидные включения вносят дополнительные искажения в кристаллическую решетку, которые снимаются путем образования дислокаций, закрепленных примесями.

Ширина канавки, точнее угол наклона граней А, будет тем больше, чем выше содержание углерода в вольфраме.

Увеличение содержания углерода приводит также к увеличению числа полос (столбиков) и уменьшению их ширины из-за увеличения числа канавок на фронте кристаллизации, заполненных пересыщенным раствором.

Увеличение скорости роста, как и повышение содержания примесей, увеличивает угловую разориентировку полос, что, по-видимому, связано с большим захватом примесей фронтом кристаллизации. Повышение скорости роста (до 6 мм/мин) приводит также к отклонению полос от направления теплоотвода и закручиванию их по винтовой линии.

При малом содержании углерода (менее 0,005 мас.%) и малых скоростях роста (1—1,5 мм/мин) столбчатая структура, как правило, слабо выражена. По-видимому, в таких случаях микросегрегация примесей осуществляется только по механизму, предложенному Тиллером [497] для легкоплавких металлов.

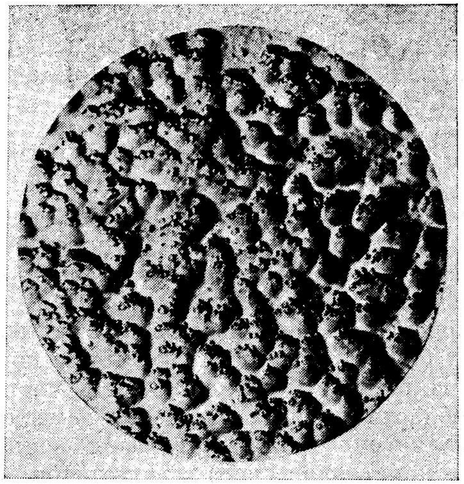
При росте монокристалла от затравки, у которой отсутствует полосчатая структура, наблюдается инкубационный период в образовании полосчатой структуры. Полосы возникают не сразу, а на некотором расстоянии от затравки (несколько миллиметров). Причем при малых скоростях роста инкубационный период больше. Наличие инкубационного периода связано, по-видимому, с накоплением примесей перед фронтом кристаллизации. В случае малых скоростей большее количество примесей успевает диффундировать в глубь расплава.

Замечено некоторое различие в образовании полосчатости при выращивании монокристаллов вольфрама с различной ориентацией. Наименьшее число полос, а иногда и отсутствие полос 1-го порядка наблюдается у кристаллов с кристаллографическим [110] или близким к нему направлением роста. Это объясняется особенностями механизма ступенчатого роста кристаллов [487, 497]. Если поверхность раздела ограничена наиболее плотноупакованной плоскостью, то этому случаю соответствует наибольшая ширина ступеньки (ступеньки дальше отстоят одна от другой); большей ширине ступенек соответствует и большая ширина полос.

С особенностями механизма ступенчатого роста можно связать и влияние кристаллографической ориентировки роста на продолжительность инкубационного периода. Наиболее быстрый рост ступенек наблюдается на плотноупакованной плоскости, где расстояние между ступеньками больше. При выращивании монокристаллов вольфрама в направлении [110] отмечается наибольшая продолжительность инкубационного периода образования полосчатой структуры. Благодаря быстрому боковому росту ступенек на фронте кристаллизации, параллельном плоскости (110), примеси захватываются твердой фазой и не успевают скапливаться в достаточном количестве в канавках перед растущими гранями ступенек. Поэтому для достижения концентрации примесей в канавках, близкой к эвтектической, необходимо большее время.

Наряду с предложенным нами механизмом образования полосчатой (столбчатой) структуры имеются и другие, уже описанные в литературе на основе изучения процессов кристаллизации легкоплавких металлов и приводящие к возникновению различного рода дефектов структуры формирующихся кристаллов, например, вакансионный [494, 498, 499]. Сущность его сводится к тому, что за движущимся фронтом кристаллизации из вакансий образуются дислокации, которые затем группируются в строи, образуя полосчатую структуру. По-видимому, такой механизм справедлив для образования полосчатой структуры 2-го и более высоких порядков с меньшей угловой разориентировкой полос и

Рис. 81. Ячеистая структура роста монокристалла вольфрама, ×450



меньшим содержанием примесей на границах полос (ниже предела растворимости в твердой фазе). Строи дислокаций можно отождествлять с полигонизационными границами, так что образование полосчатой структуры 2-го и более высоких порядков можно назвать полигонизацией при росте.

Кроме вакансионного существуют и другие механизмы образования дислокаций при росте кристаллов, которые могут действовать одновременно [487, 490, 491, 493, 494]. Но независимо от действующих механизмов образования дислокаций, по-видимому, надо признать справедливым предположение о происходящем при росте кристаллов из расплава процессе полигонизации дислокаций, образующихся за движущимся фронтом кристаллизации. Этот процесс может идти при любой топографии фронта кристаллизации (как при ступенчатом, так и при ячеистом росте).

При выращивании кристаллов вольфрама с температурным градиентом 20 град/мм и скоростями от 2 до 6 мм/мин на фронте кристаллизации было обнаружено образование ячеистой структуры, что является, согласно существующим представлениям, результатом концентрационного переохлаждения расплава. Вблизи фронта кристаллизации при небольшом температурном градиенте истинная температура расплава, обогащенного примесями, ниже равновесной температуры ликвидуса. В этих условиях на фронте кристаллизации появляется ряд выступов, врастающих в переохлажденный расплав, в результате чего уменьшается переохлаждение. Параллельно фронту кристаллизации возникают потоки примесей, которые отводятся от выступов к границам. Ячеистая структура монокристаллов вольфрама состоит из небольших выступов гексагональной формы размером 10—18 мкм (рис. 81). Границы ячеек обогащены примесями. Повышенная концентрация примесей приводит к возникновению большой плотности дис-

локаций на границах ячеек, что видно по фигурам травления ($\sim 10^{-8}$ см$^{-2}$). Плотность дислокаций в пределах каждой ячейки на несколько порядков ниже.

3. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Мы рассмотрели вопрос о кристаллизации металлов, предполагая, что имеющиеся в них примеси полностью растворимы в твердой фазе или в отдельных случаях вследствие сегрегации выделяются в виде дисперсных частиц. Однако во многих случаях наблюдается многофазная кристаллизация сплавов, состав которых близок к эвтектическому или перитектическому.

Наряду с монокристаллами чистых металлов и их сплавов в области твердых растворов замещения большой интерес представляет получение многофазных сплавов с направленной (псевдомонокристаллической) структурой, содержащих, в частности, эвтектику. Эти материалы представляют интерес в связи с резко выраженной анизотропией свойств. Кроме того, они являются своего рода естественными композиционными материалами, состоящими из матрицы, армированной волокнами, и обладающими комплексом свойств, сочетание которых невозможно получить на обычных материалах.

Особенности кристаллизации эвтектических сплавов изучались в основном на двойных системах. Распределение и форма твердых фаз эвтектической структуры существенно зависят от условий кристаллизации двойной системы. В научной литературе различают следующие структурные типы эвтектик: пластинчатую, глобулярную, стерженьковую и игольчатую (рис. 82). Пластинчатая эвтектика состоит из чередующихся пластин двух фаз; стерженьковая — из совокупности стержней одной фазы, пронизывающих матрицу непрерывной второй фазы. Эвтектики глобулярного типа встречаются в некоторых системах металл—окись металла, например, $Cu—Cu_2O$. В игольчатых эвтектиках вторая фаза имеет форму игл, беспорядочно ориентированных по отношению к непрерывной матрице (система Al—Si).

Одним из условий образования пластинчатой или стерженьковой эвтектики является незначительная разница в удельных объемах фаз, составляющих эвтектику. Сдвиг эвтектической точки ближе к составу одной из твердых фаз, а также высокая анизотропия роста одной из фаз способствуют формированию игольчатой эвтектики. Отмеченные закономерности имеют и ряд исключений. К настоящему времени нет достаточно полной теории кристаллизации эвтектических сплавов, объясняющей образование различных типов эвтектических структур.

На рис. 83 приведено схематическое изображение распределения компонентов в жидком растворе вблизи кристаллических фаз в эвтектической системе. Механизм кристаллизации эвтектики

в условиях переохлаждения заключается в следующем. В эвтектической точке жидкий раствор становится насыщенным компонентами A и B. Для зарождения центров кристаллизации, как уже отмечалось, необходимо некоторое переохлаждение жидкого раствора. Образование кристаллов A и B вызовет локальную химическую неоднородность жидкого раствора. Жидкость, имеющая средний состав, будет иметь в контакте с кристаллами A равновесный состав, определяемый точкой b, а в контакте с кристаллами B — состав, отвечающий точке a, расположенный на диаграмме состояния на продолжении линий ликвидуса на эвтектическую точку. Следовательно, жидкость вблизи кристаллов компонента A будет обогащена компонентом B, а вблизи кристаллов B — компонентом A. В результате возникнет диффузионный перенос атомов обоих компонентов из мест с большей концентрацией в места с меньшей концентрацией. Процесс диффузии будет понижать концентрацию компонента вблизи кристаллов A, что нарушит равновесие и вызовет рост кристаллов A, пока равновесие не будет восстановлено вновь.

С другой стороны, повышение концентрации компонентов в жидкости, находящейся в контакте с кристаллами B, приводит к пересыщению жидкого раствора компонентом B и его выделению до тех пор, пока равновесие вновь не восстановится. То же самое можно сказать и в отношении компонента A в жидкости около кристаллов B. Таким образом, пока существуют три фазы, имеет место химическая неоднородность жидкости и ее диффузионное разделение с образованием кристаллов обоих компонентов.

Механизм образования пластинчатой эвтектики первым попытался объяснить Тамман [500], который высказал предположение о поочередном отложении слоев двух твердых фаз параллельно фронту кристаллизации. Фогель [501] предположил, что обе фазы растут одновременно, при этом их общие поверхности раздела должны быть перпендикулярны поверхности раздела между твердой и жидкой фазами.

Согласно механизму кристаллизации, предложенному А. А. Бочваром, в расплаве эвтектического состава первичные кристаллы обеих фаз часто образуются независимо друг от друга. Собственно эвтектическая кристаллизация начинается в момент сближения перемещающихся в процессе роста граней кристаллов обеих фаз. Образующиеся эвтектические колонии врастают в жидкий расплав. Перед фронтом врастающей в расплав эвтектической колонии происходит поперечная к направлению кристаллизации диффузия компонентов в жидкости, вызывающая пересыщение жидкости обоими компонентами и поддерживающая непрерывный процесс кристаллизации эвтектики. Чалмерс подчеркивает, что жидкая фаза фронтально перед каждой пластинкой обогащается основным компонентом соседней пластинки (рис. 84). Тиллер считает, что возможны различные формы поверхности раздела [502]. Но во всех случаях фронт кристаллизации эвтектики не может быть плоским

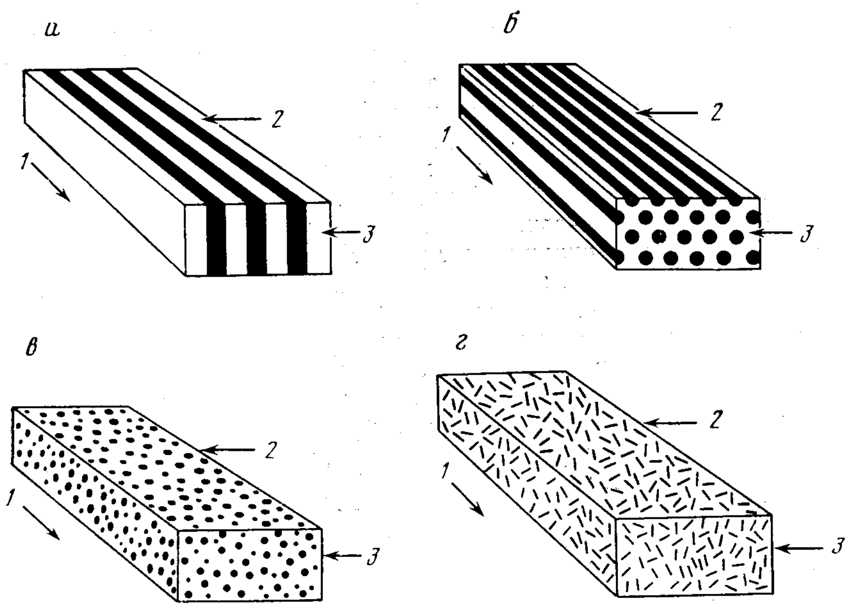


Рис. 82. Схематическое изображение роста пластинчатой (*а*), стерженьковой (*б*), глобулярной (*в*) и игольчатой (*г*) эвтектики

1 — направление роста; *2* — верхняя поверхность; *3* — фронт кристаллизации

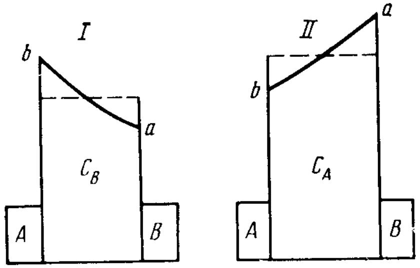


Рис. 83. Распределение компонентов в жидком растворе эвтектической системы вблизи кристаллизующихся фаз

из-за различия физических свойств кристаллов растущих фаз.

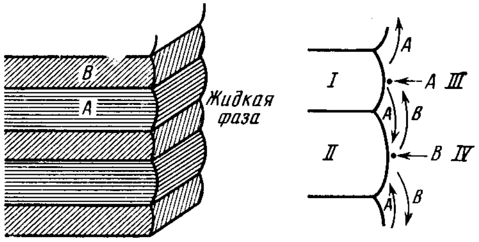
Опережающий рост одной из фаз и радиус кривизны фронта кристаллизации каждой фазы определяются теплопроводностью, а также количеством примеси, отводимой каждой пластиной, т. е. коэффициентом распределения *K*. С увеличением скорости кристаллизации ширина пластин уменьшается. С одной стороны, чем меньше ширина пластин, тем больше протяженность межфазовых границ и больше величина свободной энергии системы. Но, с другой стороны, уменьшение ширины пластины уменьшает расстояния, на которые должны перемещаться диффундирующие в поперечном направлении примеси. Для полного снятия диффузионных ограничений необходимо, чтобы ширина пластины была

соизмерима с атомными размерами, чтобы диффузионные пути измерялись одним—двумя межатомными расстояниями. Но это приводило бы к резкому возрастанию протяженности границ и соответственно свободной энергии системы. Таким образом, в конечном итоге ширина пластин эвтектики определяется двумя противоборствующими факторами: стремлением системы к уменьшению свободной энергии и одновременно стремлением к облегчению диффузионных процессов путем сокращения диффузионных путей перемещения атомов.

Как уже отмечалось, форма фронта кристаллизации эвтектической колонии не является плоской. Пластинчатая структура уступает свое место стерженьковой, если коэффициенты распределения примеси для двух твердых фаз резко различаются [487].

Рис. 84. Механизм роста пластинчатой эвтектики и пути диффузии компонентов *A* и *B*

I — фаза, обогащенная компонентом *B*;
II — компонентом *A*; стрелками показано направление роста;
III — жидкая фаза, обогащенная компонентом *A*;
IV — компонентом *B*



В этом случае пластинки одной фазы врастают в расплав значительно раньше другой, а пластинки отстающей фазы распадаются на отдельные мелкие ячейки [503]. Могут быть и промежуточные виды эвтектик. Некоторые вопросы теории многофазной кристаллизации сплавов на примере систем мышьяк—кремний, алюминий—медь, серебро—медь и других рассмотрены в работе [518].

Процессы направленной кристаллизации тугоплавких эвтектических систем, в частности систем с участием вольфрама, в настоящее время недостаточно изучены. Нами проведена работа по исследованию особенностей кристаллизации сплавов системы вольфрам—углерод с направленной структурой эвтектики $W - W_2C$ (содержание углерода изменялось в пределах 1,45—2,80 мас.%). Направление роста кристаллов совпадало с образующей цилиндрического стержня длиной 30—80 мм и диаметром 12—20 мм. Направленная кристаллизация осуществлялась от затравки монокристаллического вольфрама кристаллографической ориентации [110], являющейся наиболее предпочтительной в условиях кристаллизации с относительно большими скоростями.

Типичная структура доэвтектического сплава (1,6 мас.% углерода), полученного в условиях направленной кристаллизации, показана на рис. 85, *а* (продольное сечение). Наблюдается образование переплетающихся вольфрамовых и карбидных волокон (нитей), вытянутых от затравки вольфрама (внизу желтая) в направлении теплоотвода. Из-за избытка вольфрама наряду с

нитевидными кристаллами, имеющими диаметр от 2 до 20 мкм, наблюдается образование глобулярных кристаллов вольфрама. Как правило, в доэвтектических сплавах столбчатые образования карбида W_2C располагаются строго между нитями вольфрама. Глобулярные кристаллы вольфрама, выделяющиеся первыми, тормозят образование вытянутых нитей кристаллов.

При приближении состава сплава к эвтектическому наблюдается особенно резко выраженный направленный рост кристаллов эвтектики.

На рис. 85, *б* видны голубые кристаллы вольфрама и красные W_2C, однако ввиду некоторой ликвации все же имеет место образование отдельных крупных кристаллов как вольфрама, так и его карбида. Для заэвтектических сплавов (2,5—2,8 мас.% углерода) получение направленной структуры при прочих равных условиях весьма затрудняется (рис. 85, *в*). Образуется структура с хаотичным направлением кристаллов, причем преобладает карбид вольфрама (красный), разделенный «прожилками» кристаллов вольфрама (голубые). Условия кристаллизации здесь в значительной мере определяются выпадающими первичными кристаллами W_2C. Для сравнения на рис. 85, *г* представлена типичная структура сплава W—W_2C с эвтектикой, полученного в условиях относительно равновесной кристаллизации. При относительно малых скоростях выращивания впервые для системы вольфрам—углерод установлено образование спиралевидной эвтектики, ранее наблюдавшейся на легкоплавких сплавах (рис. 86) [504]. Одной из причин образования такой необычной структуры считают резко выраженную анизотропию роста фаз.

Показано, что протяженность образования направленной (столбчатой) эвтектики сильно зависит от условий кристаллизации. При этом важнейшим условием образования направленной эвтектической структуры достаточно большой протяженности является постоянство количества отводимого тепла при направленной кристаллизации.

Существенную роль играют также равномерность скорости кристаллизации и отсутствие вибрации. Несомненно, что решающую роль в процессе образования направленной эвтектической структуры, как и обычно в условиях направленной кристаллизации, играют факторы термического градиента и скорости кристаллизации. Анализ структуры образцов по мере удаления от затравки при отсутствии дополнительного теплоотвода показал, что при соответствующем уменьшении осевого градиента температуры наступает момент прекращения направленного роста и далее направленная структура не является уже непрерывной вдоль оси слитка.

Наряду с термическим градиентом нами исследовано влияние скорости выращивания эвтектических сплавов. Выращивание проводилось со следующими скоростями: 0,5; 1,5; 4,5; 8 мм/мин. Наилучшие результаты при одинаковом градиенте температуры были получены для скоростей от 0,5 до 4 мм/мин, однако это не

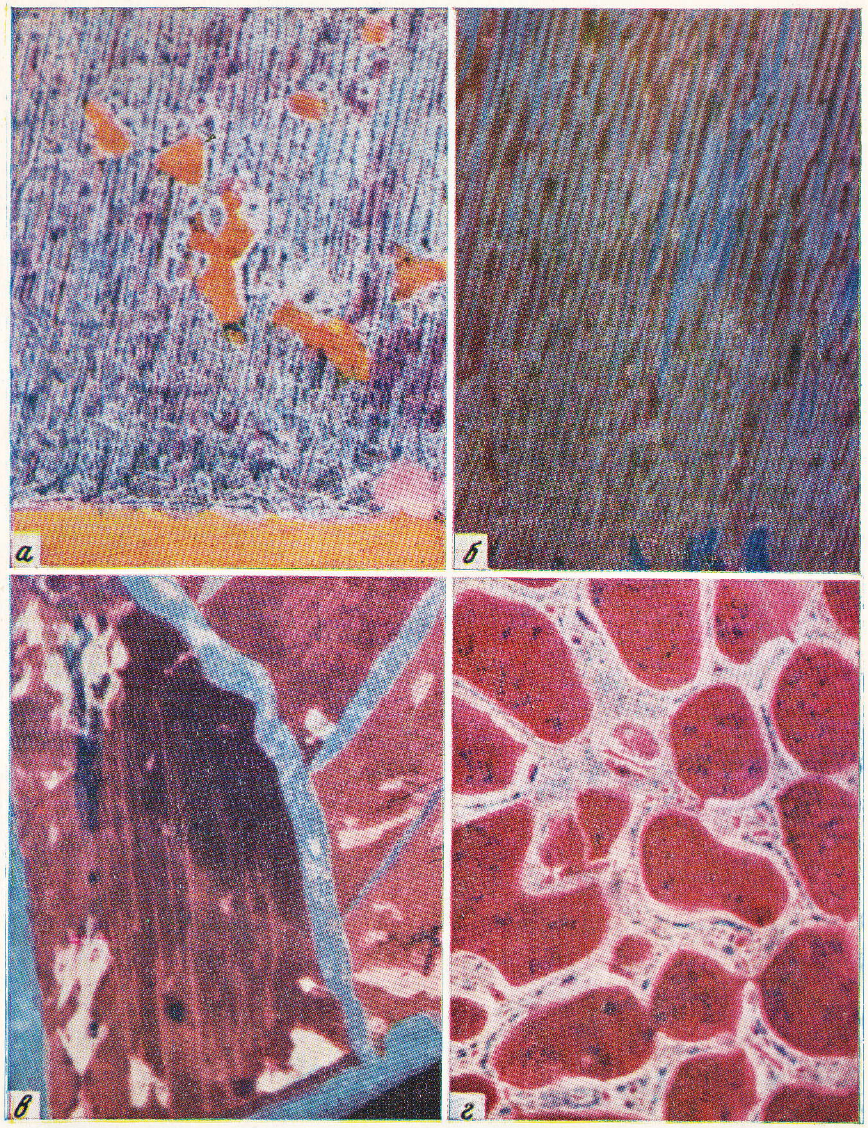


Рис. 85. Микроструктура сплавов системы вольфрам — углерод, полученных в условиях направленной кристаллизации

Цветное травление, продольное сечение: *а* — структура сплава доэвтектического состава; *б* — эвтектического состава; *в* — заэвтектического состава; *г* — структура сплава вольфрам — углерод с эвтектикой, полученной в условиях равновесной кристаллизации (×200)

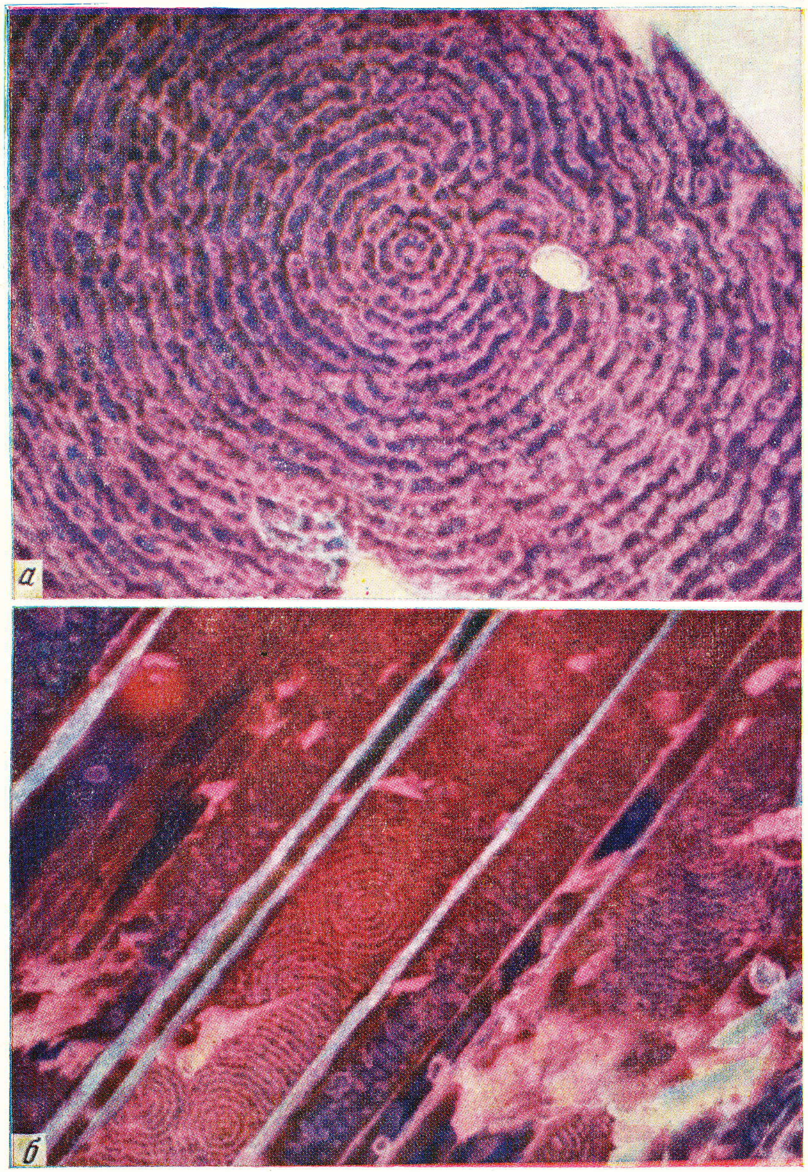


Рис. 86. Микроструктура сплава, содержащего спиралевидную эвтектику (×500)

исключает получение структуры при меньших скоростях, но с большим градиентом температуры.

В заключение следует отметить, что ориентация выбираемой монокристаллической затравки, видимо, оказывает определенное влияние на образование направленной структуры и ее протяженность при эвтектической кристаллизации. Так, рентгеновский анализ показал, что на расстоянии до 20 мм от монокристаллической затравки наблюдается преимущественная ориентация вольфрамовых нитей в соответствии с ориентацией затравки. Однако ориентация осей карбидных кристаллов на достаточном удалении от затравки часто составляет угол 45° с осью слитка. С другой стороны, аналогичное упорядоченное расположение карбидов обнаружено и в приграничной области монокристаллической затравки.

Расположение оси карбидов упорядочено по определенным направлениям. Таких направлений четыре. Эти направления хорошо коррелируют с направлениями роста карбидных нитей при их сбое от направления кристаллизации. Это позволяет предполагать при эвтектическом росте сопряжение кристаллических решеток вольфрама и карбида вольфрама по плоскостям с малыми индексами, такими, как (100), (110). Поэтому несомненно представляется важным дальнейшее исследование зависимости характера направленного роста от кристаллографической ориентации исходной затравки вольфрама.

В работе [523] рассмотрены особенности кристаллизации эвтектических сплавов при сверхвысоких скоростях охлаждения (до 10 000 000 град/с), подавляющих протекание диффузионных процессов. В результате были получены метастабильные твердые растворы в системе Ge—GaAs во всем интервале концентраций.

На основе существующих теоретических представлений о кристаллизации сплавов и опубликованных результатов экспериментов на «Скайлэбе» проведен [505] анализ влияния невесомости на особенности кристаллизации эвтектических систем. При кристаллизации сплава системы свинец—олово—индий в условиях температурного градиента направленная эвтектическая структура космического образца была более тонкой, чем у наземного [505]. Некоторые эксперименты на «Скайлэбе» свидетельствуют также о том, что в условиях невесомости диффузия атомов в металлических расплавах происходит медленнее по сравнению с земными. Из этого делается вывод о влиянии невесомости на процесс кристаллизации эвтектик благодаря уменьшению отвода примесей от фронта кристаллизации как в направлении роста кристаллов, так и в перпендикулярном направлении (ближняя диффузия) [505]. Уменьшение ближней диффузии должно приводить к утонению пластинок фаз растущей эвтектической колонии и, следовательно, к измельчению морфологии эвтектики. Уменьшение дальнего отвода примеси в направлении роста кристаллов (дальняя диффузия) приводит к возрастанию концентрационного переохлаждения и получению ячеистой структуры или дендритных кристаллов колонии.

ГЛАВА VII

ПРИМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА К РЕШЕНИЮ ЗАДАЧ ВЫПЛАВКИ И ОБРАБОТКИ СПЛАВОВ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

1. НАУЧНЫЕ ПРЕДПОСЫЛКИ ВЫБОРА РЕЖИМОВ ПЛАВКИ, ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ И ТЕРМООБРАБОТКИ

Как уже отмечалось, диаграмма состояния дает возможность определить фазовый состав сплава заданной концентрации в условиях равновесия, качественно и количественно характеризовать находящиеся в равновесии фазы, проанализировать фазовые превращения и физико-химические реакции, происходящие при нагревании и охлаждении, предсказать характер структуры, получаемой в результате этих реакций и превращений.

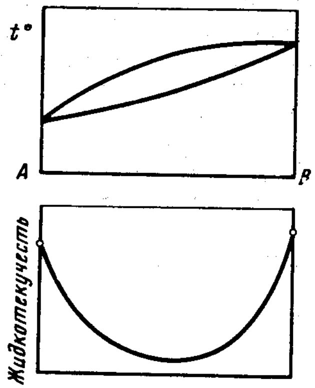
Физические и химические свойства сплавов, их поведение при обработке и в процессе службы определяются характером взаимодействия компонентов, т. е. типом диаграмм состояния. Разработка научно обоснованной технологии производства сплавов, рациональный выбор режимов плавки, их обработки давлением, термообработки невозможны без знания диаграммы состояния данной системы, к которой относятся интересующие нас сплавы.

Рассматривая некоторые конкретные сплавы редких и тугоплавких металлов, мы на отдельных примерах показали, как химический и фазовый составы сплавов определяют их физические свойства и температурные условия применения. Например, верхний температурный предел применения некоторых сплавов тугоплавких металлов определяется в ряде случаев стабильностью карбидной фазы, которой они упрочняются. При достижении определенной температуры происходит растворение карбидной фазы и соответственно резкое разупрочнение сплавов. В твердом состоянии предельная температура применимости сплава определяется, естественно, температурами солидуса или превращения в твердой фазе для полиморфных металлов. Конечно, применимость сплава определяется не только особенностями фазовых превращений в данном температурном интервале, но и другими факторами, связанными с условиями его службы, например взаимодействием с компонентами окружающей среды, напряженным состоянием и т. д.

Кратко остановимся на роли диаграммы состояния при выборе рациональных режимов плавки и литья сплавов. На диаграммах состояния нанесены области существования сплавов в жидком и твердом состоянии, видны интервалы кристаллизации сплавов; диаграммы позволяют определить равновесные составы жидкой и твердой фаз на любой стадии процесса кристаллизации. Тип диаграммы состояния определяет особенности процесса кристаллизации, характер происходящих при этом реакций. Для выбора рациональных режимов плавки и литья важно знание температур начала и конца плавления, их зависимости от состава сплава. Величина интервала кристаллизации определяет многие литейные свойства сплавов. Важной характеристикой процесса кристаллизации, определяемой непосредственно из диаграммы состояния, является темп кристаллизации, т. е. производная массы закристаллизовавшегося вещества по температуре dM/dT. Литейные свойства твердых растворов определяются величиной расстояния между ликвидусом и солидусом по горизонтали, величиной температурного интервала кристаллизации [14].

С увеличением расстояния по горизонтали между ликвидусом и солидусом усиливается дендритная ликвация твердых растворов и уменьшается жидкотекучесть, т. е. способность сплава к заполнению формы. Такая взаимосвязь объясняется тем, что процессы кристаллизации неразрывно связаны с процессами диффузии. При увеличении расстояния между ликвидусом и солидусом по горизонтали требуется более интенсивное протекание диффузии для получения равновесных концентраций фаз. В условиях неполного протекания диффузии в твердом растворе сохраняется большая разность концентраций в разных объемах дендрита. В случае непрерывной растворимости компонентов в жидкой и твердой фазах наибольшее расстояние по горизонтали между ликвидусом и солидусом наблюдается в средней части диаграммы. Именно сплавы этих составов характеризуются наименьшей жидкотекучестью (рис. 87).

Плохое заполнение формы является результатом начавшейся кристаллизации, затрудняющей движение жидкости. В случае чистого металла и сплава с очень узким интервалом кристаллизации различие в концентрации жидкой и твердой фаз незначительно и дендритная кристаллизация выражена очень слабо. Кристаллы растут сплошным фронтом с поверхности охлаждения. При широком интервале кристаллизации имеет место сильно разветвленный характер дендритов, глубоко вдающихся в расплав. Особенности дендритной кристаллизации более подробно рассматривались в гл. VI. В результате образующегося переплетения дендритов движение жидкости сильно затрудняется и не обеспечивается хорошее заполнение формы. Для лучшего заполнения формы необходимо задерживать начало кристаллизации сплава. Поэтому на жидкотекучесть и характер заполнения формы большое влияние оказывают температура литья, температура и теплопроводность формы.



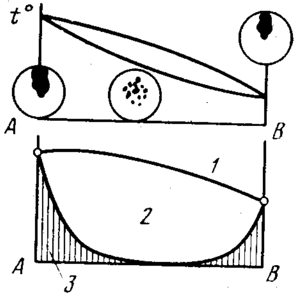


Рис. 87. Зависимость жидкотекучести от состава твердых растворов

Рис. 88. Зависимость характера усадочных пор от состава твердого раствора [148]

1 — кривая суммарного объема пор; 2 — объем рассеянных пор; 3 — объем усадочных раковин

Повышенной жидкотекучестью характеризуются металлы с большой скрытой теплотой плавления, например алюминий. Среди редких металлов сравнительно большой скрытой теплотой плавления характеризуется ванадий 80 кал/г, для ниобия эта величина составляет 64, молибдена 50, вольфрама 44, церия 13,5, галлия 10,36 кал/г. А. А. Бочвар подчеркивает, что при заполнении формы кристаллизации металлом решающую роль играют рассмотренные выше параметры кристаллизации, определяемые непосредственно из диаграммы состояния; при этом вязкость и поверхностное натяжение играют второстепенную роль [14]. На изотермах состав—свойство химическим соединениям соответствуют резко выраженные сингулярные максимумы вязкости. С ростом температуры резкие максимумы могут сглаживаться, что свидетельствует об уменьшении сил межатомной связи и частичной диссоциации соединения. При этом максимум на изотермах вязкости сдвигается, как правило, в сторону более вязкого компонента [2].

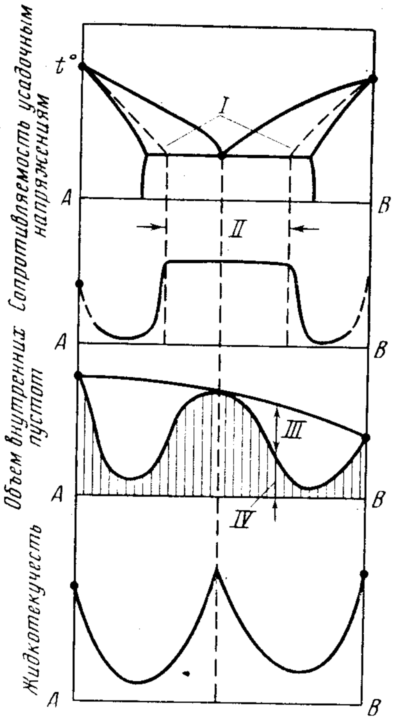
Особенности кристаллизации определяет также характер усадочной пористости. Большой интервал кристаллизации способствует более резко выраженному дендритному характеру кристаллизации и ведет к рассеянию по объему слитка внутридендритной и междендритной пористости. Малый интервал кристаллизации способствует образованию сосредоточенной усадочной раковины. Соответствующая диаграмма состав—свойство для непрерывных растворов, где свойством является общий объем и характер пор, показана на рис. 88 [14]. При сосредоточенной усадке значительную часть металла приходится расходовать на прибыльную часть, но при этом получается слиток с максимальной плотностью.

Если допустима некоторая пористость слитка, то экономичнее получать отливку из сплава с большим интервалом кристаллизации. Для уменьшения пористости в ряде случаев прибегают к кристаллизации под давлением. Этот метод был в свое время предложен Д. К. Черновым и практически впервые применен А. А. Бочваром и А. Т. Спасским. Большое расстояние между линиями ликвидуса и солидуса и связанное с этим значительное изменение концентрации жидкости вблизи растущих кристаллов тормозит их рост и способствует формированию равноосной структуры. Наоборот, сплавы с малым интервалом кристаллизации склонны к образованию столбчатой структуры. Чем больше интервал кристаллизации, тем значительнее перепад температур и больше возникающие термические напряжения, когда сплав находится в полужидком—полутвердом состоянии. Это приводит к растрескиванию сплавов при кристаллизации отливок и сварных швов. Чем меньше при прочих равных условиях интервал кристаллизации, тем меньше склонность сплава к растрескиванию.

Показано, что сопротивляемость сплавов усадочным напряжениям является функцией части интервала кристаллизации, на протяжении которой проявляется линейная усадка [546]. Склонность к возникновению усадочных трещин в сплавах определяется не только интервалом и условиями кристаллизации, но также прочностью, пластичностью и величиной линейного расширения. Вследствие химической и физической неоднородности разрушение под влиянием усадочных напряжений наиболее вероятно по границам зерен. Вопрос о механизме трещинообразования при кристаллизации металлических материалов рассматривается в работах [524—527].

Межкристаллитному растрескиванию предшествует определенная величина пластической деформации, осуществляемой путем межзеренного проскальзывания. В работе [526] вопросы межзеренного проскальзывания и возникновения горячих трещин в сплавах молибдена, ниобия, никеля и других металлов рассматриваются с использованием дислокационных представлений и физико-химического подхода. Связывая механизм возникновения трещин с особенностями взаимодействия компонентов (диаграммой состояния), автор работы [526] детально рассматривает влияние структурных особенностей литого металла (слитков и сварных швов). Показано, что на сопротивление литого металла межкристаллическим разрушениям оказывают существенное влияние размер и форма зерен, их взаимная разориентация, расположение границ относительно направления напряжений усадки, степень развития ячеисто-дендритной структуры, плотность линейных и точечных дефектов и т. д.

В сплавах, представляющих смесь двух фаз (эвтектическая система), при первичной кристаллизации характер изменения литейных свойств такой же, как и в твердых растворах. При эвтектической кристаллизации состав жидкости не меняется (интервал



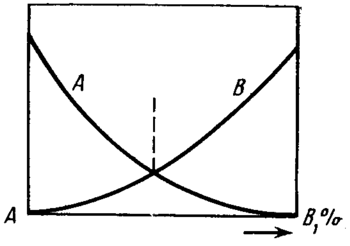


Рис. 90. Схема вероятности зарождения первичных кристаллов в зависимости от состава сплава [148]

Рис. 89. Зависимость литейных свойств от состава сплавов эвтектической системы [148]

I — температуры начала линейной усадки;
II — сплавы, дающие линейную усадку только после затвердевания;
III — объем рассеянных пор;
IV — объем крупных раковин

кристаллизации равен нулю) и условия питания облегчаются, так как питающим веществом становится вся жидкость. Поэтому эвтектическому составу соответствует острый максимум на кривой зависимости жидкотекучести от состава. На кривых зависимости объема пор от состава эвтектическому составу соответствует пологий максимум (рис. 89). Усадочные поры появляются на последней стадии кристаллизации, поэтому появление эвтектики, изменяющей условия питания, значительно сказываются на характере усадочных пор. В чистых металлах и эвтектических сплавах, кристаллизующихся при постоянной температуре, усадка носит сосредоточенный характер, в сплавах промежуточных с большим интервалом кристаллизации — рассеянный. Склонность сплавов к трещинообразованию в результате усадки показана на рис. 89.

Как уже отмечалось, диаграмма состояния позволяет определить фазовый состав сплава заданной концентрации в условиях равновесия, проследить за фазовыми превращениями при нагревании и охлаждении и предсказать качественную характеристику структурных составляющих, получаемых в результате превращений. Тип диаграммы состояния определяет особенности процесса кристаллизации.

В практических условиях кристаллизации сплавов, образующих твердые растворы, процессы диффузии отстают от процессов

кристаллизации. В результате концентрации атомов компонента, понижающего точку плавления, на границе кристалла в жидкой фазе уменьшается степень переохлаждения и замедляется рост кристаллов. Слабое развитие диффузии и быстрое переохлаждение способствуют образованию мелкокристаллической структуры.

Диаграмма состояния передает средний статистический результат кристаллизации сплавов. На явление кристаллизации в ультрамалых объемах значительное влияние оказывает флуктуация состава, не учитываемая диаграммой состояния [14]. Как отмечает А. В. Бочвар, «если кристаллы обеих фаз возникнут выше эвтектической температуры, то в полном согласии с правилом фаз одна из этих фаз растворится заново вследствие ее неустойчивости. Если же возникшие зародыши не успевают раствориться до температуры эвтектики или само зарождение произойдет при эвтектической температуре или ниже последней, то обе фазы смогут расти, и в этом нет никакого противоречия с правилом фаз». По А. А. Бочвару, масштаб отклонений от данных диаграммы состояния в первом приближении можно принять пропорциональным вероятности флуктуаций, необходимых для начала кристаллизации; вероятность флуктуаций зависит от среднего состава сплава. Вероятность зарождения чистых кристаллов в эвтектической системе уменьшается от одного компонента к другому (рис. 90). Для эвтектического состава вероятность зарождения кристаллов обеих фаз одинакова. Вследствие этого в эвтектических сплавах легче встретить первичные кристаллы обеих фаз, чем в заэвтектических или доэвтектических сплавах.

Формирование структуры определяется не только диаграммой состояния, отражающей равновесные условия, но и условиями кристаллизации, а именно скоростью кристаллизации и температурным градиентом. Основными факторами, определяющими особенности структуры различных образцов, являются химический состав и скорость кристаллизации [487]. Эти факторы определяют форму, величину и расположение кристаллов, степень развития ячеисто-дендритной структуры, разориентацию субзерен, плотность дислокаций и вакансий и т. д.

Диаграмма состояния является также важнейшим источником информации, необходимой для научного обоснования и разработки оптимальных режимов пластической деформации металлов и сплавов. Сопоставление диаграмм состояния с изотермами механических свойств рассматриваемой системы дает возможность установить закономерности изменения механических свойств в зависимости от температуры, химического и фазового состава сплавов. Впервые глубокий анализ пластической деформации металлов и сплавов в физико-химическом аспекте был дан Н. С. Курнаковым и С. И. Губкиным [104]. В работах [103, 104, 107] вопросы пластической деформации рассматриваются в непосредственной связи с особенностями взаимодействия компонентов, т. е. в конечном итоге с диаграммой состояния сплавов для конкретной системы.

Изменение механических свойств металлических сплавов в зависимости от изменения температуры и вида диаграммы состояния подробно исследовалось Е. М. Савицким. «Механическая интерпретация» диаграммы состояния позволила установить связь между природой и состоянием вещества и его механическими свойствами и объяснить характер их изменения [103]. Крупным достижением металловедения явился предложенный А. А. Бочваром растворно-осадительный механизм, объясняющий такое уникальное явление как эффект сверхпластичности [528]. Сущность его заключается в том, что при достаточно большой и сильно изменяющейся с температурой взаимной растворимости компонентов смеси зерен двух фаз при локальном повышении температуры в процессе пластической деформации происходит взаимное растворение компонентов смеси и обратное их выделение из раствора при понижении температуры. Такое взаимодействие компонентов приводит к залечиванию возникающих в результате движения зерен двух различных фаз субмикроскопических трещин.

Существуют и другие точки зрения на природу сверхпластичности, которую считают результатом зернограничного скольжения, диффузионной ползучести, мелкозернистой равноосной структуры и т. д. [547—550]. В ряде работ наряду со структурной сверхпластичностью рассматривается сверхпластичность под влиянием внешних условий: термоциклического воздействия, нейтронного облучения и т. д. [551, 552]. Интерес к этому явлению связан прежде всего с его технологическим использованием (уменьшение удельных давлений, снижение износа инструмента, упрощение конструкции матриц, осуществление глубокой вытяжки при формовке листового материала).

Рассмотрим конкретное использование диаграммы состояния для выбора рациональных режимов обработки давлением сплавов. Диаграмма состояния позволяет установить допустимый интервал обработки. Верхний предел температурного интервала обработки определяется температурой, лежащей в пределах 0,9—0,95 температуры солидуса. Необходимо избегать повышения рабочей температуры до области, где может появиться жидкая фаза, так как это приводит к быстрому межзеренному разрушению. Чрезмерно большой рост зерен также снижает пластические характеристики сплава, особенно в случае окисления границ кристаллов («пережог»).

Нижний температурный предел обработки сплавов обычно ограничивается линией растворимости в твердом состоянии, а также сопротивлением металла пластической деформации (рис. 91). Обработку давлением стремятся вести в однофазной области, так как появление новой фазы приводит к неравномерности деформации и появлению дополнительных внутренних напряжений. Дисперсионно-твердеющие сплавы тугоплавких металлов, например сплавы вольфрама и молибдена, упрочненные карбидами титана, циркония, гафния, обрабатываются при температурах, обеспечивающих

растворение карбидной фазы. Для указанных сплавов эти температуры находятся в интервале 1800—2000° С. Перевод сплава в однофазное состояние значительно улучшает условия горячей деформации при прессовании или любом другом виде обработки давлением: значительно снижается сопротивление металла деформации, уменьшается вероятность зарождения и развития трещин в местах концентрации напряжений около карбидных включений.

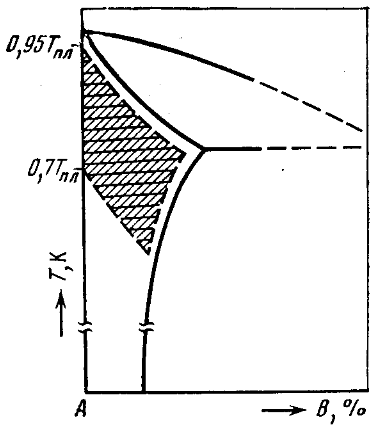


Рис. 91. Температурный интервал горячей деформации (по Губкину)

Высокие температуры, близкие к температуре плавления, и схема всестороннего неравномерного сжатия требуются при пластической деформации металлических соединений. Эти условия деформации металлических соединений вызваны их большим сопротивлением деформации даже при температурах, близких к плавлению, и проявлением ковалентного характера связи наряду с преобладающим металлическим типом связи. Подробные данные об особенностях пластической деформации металлических соединений и температурной зависимости их механических свойств содержатся в работах [107, 529].

Температурные кривые различных механических свойств — удлинения, ударной вязкости, сужения шейки образца при разрыве, угла изгиба, пределов прочности и текучести, твердости, удельного давления и т. д. («диаграммы пластичности») — дают возможность уточнить температурный интервал обработки давлением металлов и сплавов [107]. К сожалению, такие данные для редких и тугоплавких металлов и сплавов накоплены еще в недостаточном объеме. Их знание дает возможность выбрать для деформации температурную область, в которой минимальное для данных металлов и сплавов сопротивление деформации сочетается с хорошей пластичностью.

Вольфрам и молибден характеризуются небольшим сопротивлением деформации и хорошей пластичностью при 1600—2000° С. Однако высокая активность этих и других тугоплавких металлов к газам, а в ряде случаев и отсутствие соответствующего нагревательного оборудования заставляют снижать температуру их обработки, хотя при этом возрастают в значительной мере удельные давления в процессе деформации. Для установления оптимальных режимов деформации и отжига очень важно знание диаграмм рекристаллизации, так как с рекристаллизацией связано резкое изменение механических свойств. Выше температуры рекристаллизации (горячая деформация) металлы и сплавы характеризуют-

ся, как правило, высокими пластическими свойствами и сравнительно легко поддаются горячей обработке давлением, позволяют получать из них различные изделия с большими обжатиями при сравнительно небольших усилиях. Однако чрезмерный нагрев сплава под обработку давлением может привести к собирательной рекристаллизации, связанной с сильным ростом зерен и снижением пластических свойств.

Итак, диаграмма состояния в сочетании с диаграммами пластичности и рекристаллизации определяет условия деформации металлов и сплавов [107]. Но при этом надо отметить, что одновременно условия деформации (температура, скорость, схема напряженного состояния) могут существенно сказаться на особенностях взаимодействия компонентов сплава. Поэтому при пластической деформации может произойти изменение того положения линий фазового равновесия, которое мы получаем на диаграмме состояния в обычных условиях. В качестве примера можно привести распад аустенита при холодной прокатке аустенитной стали, деформационное старение многих сплавов на основе цветных и редких металлов, выделение σ-фазы при деформации сплавов W—30 мас.% Re и Mo—50 мас.% Re и связанное с этим охрупчивание этих сплавов и т. д.

Фазовые превращения при пластической деформации происходят вследствие изменения температуры деформируемого тела, под действием напряжений или в результате диффузионных процессов, возникающих в напряженном теле. Возникающие в напряженном теле диффузионные процессы направлены к выравниванию напряженного состояния [530—532]. При этом диффузия атомов твердых растворов приводит к понижению упорядоченности, расслоению концентраций и выделению новых фаз, особенно в пересыщенных твердых растворах. В многофазных сплавах диффузионное выравнивание напряженного состояния может привести к обмену атомов между фазами и как следствие этого к изменению количественного соотношения между фазами и их химического состава.

Все эти факторы должны учитываться при разработке технологии пластической деформации металлов и сплавов. Это значит, что должны быть внесены соответствующие корректировки в химический состав сплавов или в условия их обработки. Например, чтобы избежать охрупчивания, связанного с выделением σ-фазы в процессе деформации в сплавах систем вольфрам—рений, молибден—рений, концентрация рения в них была предложена несколько ниже предела насыщения твердого раствора (47 мас.% рения вместо 50% для системы молибден—рений и 27 мас.% рения вместо 30% для системы вольфрам—рений) [305].

Нет особой необходимости подробно говорить о роли диаграммы состояния при выборе режимов термической обработки, обеспечивающей заданные свойства сплавов. К сожалению, для сплавов редких и тугоплавких металлов термическая обработка применяется еще не так широко и эффективно, как для стали и сплавов

цветных металлов на основе алюминия, меди, магния, титана. Для сплавов редких металлов в основном применяется гомогенизирующий отжиг и в меньшей степени дисперсионное твердение (сплавы на основе вольфрама, молибдена, ниобия). Видимо, это обстоятельство в какой-то степени можно объяснить недостаточной изученностью кинетики фазовых превращений в сплавах редких металлов, возникающих при этом метастабильных фаз вплоть до аморфного состояния. Вопросы образования метастабильных фаз подробно рассмотрены в работе [23].

При разработке режимов термической обработки важное значение наряду с диаграммой состояния имеет знание *С*-образных диаграмм, построенных в координатах температура — время (T — τ) и отражающих стабильность возникающих при быстром охлаждении с определенной температуры фаз. Если диаграмма состояния дает возможность правильно выбрать температуру нагрева при термической обработке, то *С*-образные диаграммы позволяют получить такие данные, как время выдержки при данной температуре, скорость охлаждения для получения заданной структуры. *С*-образные диаграммы подробно исследованы для различных классов стали и практически не изучены для сплавов редких металлов.

2. ОСОБЕННОСТИ УСЛОВИЙ ПЛАВКИ И ОБРАБОТКИ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Большинство редких металлов характеризуется высокой химической активностью и тугоплавкостью. Поэтому для их выплавки и литья необходимы следующие условия: отсутствие взаимодействия с материалом тигля и компонентами воздуха, высокоинтенсивный источник нагрева, плавка в среде, исключающей взаимодействие с ней расплава [26]. Для вакуумной плавки редких и тугоплавких металлов применяются следующие способы: 1) электродуговая плавка, 2) плазменная плавка, 3) электронно-лучевая плавка, 4) зонная плавка электронным лучом, 5) плавка во взвешенном состоянии в магнитном поле, 6) индукционная плавка в «холодных» тиглях, 7) плавка в солнечных печах.

Перечисленные методы вакуумной плавки обеспечивают не только защиту металлов от загрязнения, но и в значительной степени их дальнейшую очистку от примесей внедрения и металлических примесей. В промышленности широкое применение получила вакуумная электродуговая плавка. В разработке этого метода достигнуты большие успехи. Выплавляются молибденовые слитки диаметром 300 мм и массой 1000 кг и более, а слитки титана достигают 5, 10, 15 т. Не вызывает особых трудностей дуговая плавка ниобия и тантала. Диаметр вольфрамовых слитков достигает 100 мм и выше, а масса более 300 кг. Широко используются методы непрерывной кристаллизации в водоохлаждаемых медных кристаллизаторах. При этом плавка может проводиться

как в «глухом» кристаллизаторе, так и с непрерывной вытяжкой слитка.

Печи для дуговой вакуумной плавки разделяются в зависимости от типа электрода на печи с расходуемым и нерасходуемым электродами [381]. Методом плавки с расходуемым электродом получают в промышленности крупные слитки тугоплавких металлов.

В последние годы более широко начали использовать электронно-лучевую плавку, которая по сравнению с другими методами имеет ряд неоспоримых преимуществ: возможность вести плавку в глубоком вакууме, осуществлять плавную регулировку теплового режима плавки, перегревать расплав и длительное время выдерживать его в заданном тепловом режиме. Эти особенности электронно-лучевой плавки позволяют осуществлять глубокую рафинировку металла или сплава. В электронно-лучевых печах можно получать слитки из порошков или скрапа, что исключает трудоемкие операции по изготовлению электродов, а также дает возможность перерабатывать отходы и иногда восстанавливать окислы и концентраты [533].

Однако электронно-лучевая плавка не может полностью заменить другие виды плавки, в частности дуговую. Необходимость проведения плавки в глубоком вакууме при нагревании электронным пучком не позволяет плавить металлы с высоким давлением пара или сплавы, содержащие легколетучие или ликвирующие компоненты. Одним из недостатков электронно-лучевой плавки, который несомненно будет преодолен, является получение грубозернистой структуры слитка, что отрицательно сказывается на механических свойствах особенно молибдена и вольфрама.

Иногда применяют дуплекс-процесс, заключающийся в дуговом переплаве электронно-лучевых слитков с целью измельчения их структуры. Потребности техники в монокристаллах тугоплавких металлов вызвали необходимость развития электронно-лучевой зонной плавки.

В последние годы бурно развивается плазменная плавка [534]. В плазменных печах выплавляют слитки ниобия, молибдена, никеля, а также высоколегированных сталей. Плазменно-дуговой нагрев нашел также применение в технике выращивания монокристаллов тугоплавких металлов и соединений, обеспечивая глубокую рафинировку и получение монокристаллов больших размеров. Плавка во взвешенном состоянии в магнитном поле весьма эффективна при изготовлении образцов для исследовательских целей.

К преимуществам плавки в печах, нагреваемых солнечными лучами, относятся возможность концентрированной фокусировки бесплатной солнечной энергии и удобство ввода солнечных лучей в вакуумное пространство.

Особенности литой структуры и хрупко-пластичное поведение тугоплавких металлов и сплавов вносят существенные особенности в технологию их обработки давлением. Предварительная обработка

слитков вольфрама и молибдена производится обычно путем горячего прессования — выдавливанием через очко, т. е. по схеме всестороннего неравномерного сжатия. Прессование выдавливанием является важнейшей подготовительной операцией при обработке давлением вольфрама и молибдена, которая служит целям уменьшения ликвации, измельчения грубой литой структуры и придания слитку соответствующей формы, удобной для дальнейшей его переработки.

Высокотемпературный нагрев тугоплавких металлов под прессование создает опасность загрязнения его примесями. Весьма эффективным оказалось применение стальных оболочек в качестве защитного и смазочного материала. В последнее время разработано мощное прессовое оборудование для прессования тугоплавких металлов в вакууме. Основные трудности связаны с прессованием вольфрама. Прессование молибдена не вызывает особых трудностей. Легко осуществляется прессование ниобиевых сплавов при 1000—800° С [264]. Ниобий, а также ванадий и тантал после электронно-лучевого переплава становятся высокопластичными и могут обрабатываться вхолодную, допуская при этом большую деформацию без разрушения. При прессовании высоколегированных ниобиевых сплавов в качестве смазочного материала часто используется жидкое стекло.

Некоторые ниобиевые сплавы (ниобий—титан, ниобий—тантал) имеют высокую пластичность и в состоянии высокой чистоты по примесям внедрения обрабатываются примерно по таким же технологическим схемам, как и чистый ниобий. Однако ряд высоколегированных сплавов ниобия с вольфрамом, молибденом и другими тугоплавкими металлами требует специальных режимов обработки для получения из них различных изделий (горячее прессование, формовка взрывом, прессование в оболочке, ручьевая прокатка и т. д.). Некоторые высоколегированные ниобиевые сплавы, содержащие вольфрам, требуют нагрева перед экструзией до 1650° С и выше; чтобы избежать загрязнения при горячей обработке, применяют инертную атмосферу, защитные оболочки, покрытия и т. д. [26].

Важным фактором при прессовании через очко является скорость деформации. При высокой скорости выдавливаемый металл не успевает значительно охладиться и потерять пластичность; происходит также дополнительный нагрев деформируемого тела за счет теплового эффекта деформации. С этой целью применяются быстроходные прессы. Большой интерес представляют опыты по прессованию вольфрамовых слитков взрывом [535]. Скорость прессования 50,8 м/с. Весьма эффективным для обработки тугоплавких металлов оказался метод гидроэкструзии. Большие работы в этом направлении провели Л. Ф. Верещагин, Л. И. Береснев, Ю. Н. Рябинин и другие.

В гидросистемах высокого давления (системы выдавливания) в качестве рабочей жидкости используются смеси глицерина с эти-

ленгликолем. Гидростатическое выдавливание может проводиться с противодавлением (металл выпрессовывается жидкостью высокого давления — 30 000 кгс/см² в контейнер с жидкостью с меньшим давлением 10 000 кгс/см²). При гидроэкструзии происходит частичное залечивание микродефектов, подавляются процессы зарождения и развития трещин, что приводит к повышению пластичности и прочности металла. Этот эффект частично сохраняется и после снятия давления. При обработке давлением тугоплавких металлов начинают находить применение прокатные станы, работающие по схеме всестороннего неравномерного сжатия [536, 537]. Эти станы позволяют деформировать хрупкие материалы, но по сравнению с прессами характеризуются высокой производительностью, возможностью осуществлять непрерывный технологический процесс, меньшим поверхностным трением и износом инструмента и т. д.

Меньшее значение в качестве первичной обработки редких и тугоплавких металлов имеет ковка. Ковке обычно подвергаются вольфрам и молибден в предварительно деформированном состоянии. Операция эта проводится на ротационно-ковочных машинах при 1200—1600° С в атмосфере водорода. В последнее время ковку начинают заменять прокаткой в закрытых калибрах.

После разрушения литой структуры дальнейшая обработка деформированных слитков тугоплавких металлов проводится прокаткой, волочением, штамповкой и т. д.

Высокое сопротивление деформации тугоплавких металлов требует применения для прокатки мощного оборудования [544, 545]. Для вольфрама и молибдена начальные операции прокатки проводятся при 1200—1300° С [26]. При этом на начальных стадиях дают максимально возможное обжатие (20—40% за проход). Это делается с целью проработки всего поперечного сечения заготовки и измельчения зерна. Постепенное снижение температуры прокатки способствует получению волокнистой структуры, что понижает температурный порог хрупкости и увеличивает технологическую пластичность вольфрама и молибдена. Молибденовые листы толщиной 0,5 мм могут обрабатываться вхолодную. Постепенное снижение температуры прокатки в известной мере предохраняет металл от загрязнения примесями. Горячую прокатку ниобиевых сплавов иногда производят в «конверте» из титана [264].

С целью исключить загрязнение металла примесями внедрения в процессе горячей деформации разрабатываются специальные конструкции прокатных станов для осуществления процесса в вакууме или инертной атмосфере. Вакуумная прокатка пока не получила широкого промышленного применения, но в ряде случаев она имеет определенные преимущества. Вопросы прокатки тугоплавких металлов и биметаллов в вакууме и среде инертных газов освещены в работе [535]. Положительные результаты были получены при вакуумной прокатке рения. Горячая вакуумная прокатка рения предохраняет металл от взаимодействия с кислородом,

приводящим к образованию легкоплавких окислов, и исключает промежуточные вакуумные отжиги из-за высокой степени нагартовки рения. Обработка в инертной среде даст возможность значительно поднять температуру деформации тугоплавких металлов и сплавов и тем самым снизить удельное давление на валки, вести обработку в однофазной области и тем самым повысить качество листов.

Листовая прокатка ниобия и тантала после прессования, а также изготовление труб из этих металлов путем протяжки или прокатки трубных заготовок, полученных предварительным прессованием, не представляет трудности. Эти операции проводятся при комнатной температуре с применением специально подобранных смазок. Весьма эффективным для некоторых сплавов тугоплавких металлов является метод прокатки в оболочке. При этом должна быть совместимость по прочностным и пластическим свойствам материала оболочки и прокатываемой заготовки сплава. В противном случае возникают большие растягивающие напряжения, приводящие к появлению трещин и разрушению заготовки. Для высокопрочных ниобиевых сплавов в качестве оболочного материала при прокатке могут быть применены нержавеющие стали, титан, молибден. Особенности технологии производства ниобия и его сплавов изложены в работе [264].

Для окончательной прокатки необходимо использовать четырехвалковые или многовалковые станы большой жесткости с поступательным и возвратным натяжениями.

Свою специфику имеет и производство проволоки из тугоплавких металлов. Отметим, что основное количество проволоки, производимой методами металлокерамики, приходится на вольфрам и молибден. Производство проволоки из вакуум-плавленных металлов пока осуществляется в ограниченных количествах. Здесь следует упомянуть проволоку из монокристаллов вольфрама и молибдена, вольфрам-рениевых и молибден-рениевых сплавов, сверхпроводящих сплавов на основе ниобия и т. д. Во всех случаях волочению заготовок на проволоку предшествуют операции прессования, прокатки в калибрах или ковки с последующей термической обработкой. Волочение, как правило, осуществляется вхолодную, допускается небольшой нагрев на первых стадиях деформации. Окончательно проволока подвергается термической обработке в вакууме или инертном газе с целью получения необходимой структуры. В некоторых случаях требуется даже получение проволоки с монокристаллической структурой, что осуществляется путем непрерывного пропускания проволоки через горячую зону с температурой, обеспечивающей формирование монокристаллической структуры путем рекристаллизации.

В ряде случаев для получения готовых изделий тугоплавкие и редкие металлы и сплавы подвергаются штамповке. Имеются данные о вытягивании колпачков из листового вольфрама при 1300—1400° С. Ниобий и тантал могут подвергаться штамповке, вытяжке

или формовке в изделия сложной формы при комнатной температуре [539]. Штамповка высокопрочных ниобиевых и танталовых сплавов требует нагрева заготовки. При этом температура нагрева должна быть примерно на 500° С ниже температуры, применяемой для разрушения первичной структуры слитка [539].

Большой интерес для тугоплавких металлов и сплавов представляет штамповка взрывом [540]. Метод позволяет создавать исключительно высокие давления, передаваемые на деформируемое тело через воздух, жидкость или какую-либо другую передаточную среду. Сообщается о штамповке взрывом высокопрочных титановых сплавов и некоторых ниобиевых сплавов.

Значительно расширяет возможности обработки давлением тугоплавких металлов применение вибрации. Приложение вибрации снижает контактное трение и напряжения, возникающие при деформации, обеспечивает получение более однородной и мелкозернистой структуры металла. Диапазон колебаний включает области инфразвуковых и звуковых колебаний (до 16—20 кГц) и ультразвука (до 500 МГц) [545]. При обработке давлением тугоплавких металлов вибрационное нагружение было успешно применено при прокатке и волочении проволоки.

Развивается новое направление изготовления полуфабрикатов и изделий — гранульная металлургия [538], в основе которой лежит получение гранул путем высокоскоростной кристаллизации сплавов и их последующее горячее изостатическое прессование. Получение изделий путем горячего изостатического прессования гранул позволяет ликвидировать ликвацию и создать однородную структуру с равномерным химическим составом, обеспечивающим высокие механические свойства.

Одним из эффективных средств управления структурой и свойствами сплавов тугоплавких металлов может быть термическая обработка. Высокие температуры закалки тугоплавких металлов, необходимость длительной выдержки при этих температурах в защитных средах создают большие трудности и требуют создания специальной аппаратуры для проведения термической обработки. Отчасти этим можно объяснить сравнительно слабое внедрение в промышленность термообработки сплавов тугоплавких металлов.

Наиболее широко распространенным видом термообработки тугоплавких металлов является отжиг для снятия внутренних напряжений. При этом отжиг может быть как промежуточной операцией, так и окончательной для придания металлу или сплаву необходимых механических свойств. Вопросы термической обработки вольфрама и молибдена, производимых методами металлокерамики, изложены в специальной литературе [541]. Отметим лишь некоторые возможности термообработки вакуум-плавленных сплавов этих металлов. Анализ диаграмм состояния показывает, что имеется значительная температурная зависимость предельной растворимости многих металлов и примесей внедрения в вольфраме

и молибдене в твердом состоянии. Это обстоятельство создает возможность изменения механических свойств сплавов путем закалки и последующего старения. Исследование растворимости карбидов металлов IVA группы в молибдене и вольфраме показывает, что системы молибден (вольфрам)—титан—углерод, молибден (вольфрам)—цирконий—углерод и молибден (вольфрам)—гафний—углерод могут быть основой для разработки термически упрочняемых сплавов. Многие высокопрочные и молибденовые сплавы разработаны именно на этой основе. Однако далеко не все возможности термической обработки еще использованы для этих сплавов. Вопросы термической обработки сплавов вольфрама и молибдена рассмотрены в работах [26, 305, 381, 396, 542].

Термическая обработка ниобия и тантала из-за высокой химической активности металлов к водороду, кислороду и азоту проводится только в вакууме или атмосфере инертных газов (аргон, гелий). Влияние термической обработки на свойства ниобиевых сплавов изучалось в работах [443, 539, 543]. Показано упрочняющее действие циркония при легировании им ниобиевых сплавов, что объясняется образованием дисперсных включений карбидов, нитридов и окислов циркония. Величина частиц, их распределение и состав карбидной фазы в ниобиевых сплавах зависят от химического состава сплава и режимов термической обработки. Перечисленные факторы в значительной степени определяют упрочнение сплава в процессе старения.

Эффект старения танталовых сплавов отмечается при легировании небольшими количествами титана и циркония совместно с углеродом. На отдельных ниобиевых сплавах благодаря подбору оптимальных условий закалки и старения удается добиться многократного увеличения длительной прочности.

Методами микроструктурного, электрохимического и рентгеновского анализов показано, что сплавы на основе ниобия (система ниобий—вольфрам—молибден —цирконий—углерод), содержащие 1—1,5 мас.% циркония, стареют при 900—1100° С с образованием окисных, нитридных и карбидных фаз [443]. Показана возможность дополнительного повышения характеристик длительной прочности при увеличении содержания углерода до 0,09—0,15 мас.%. Этот углерод идет на образование упрочняющей фазы типа (NbZrWMo)C. Применением оптимальных режимов закалки и старения можно повысить долговечность сплавов рассматриваемой системы в 15—20 раз [443].

В литературе имеется сравнительно немного данных о термической обработке сплавов металлов платиновой группы. Так как большинство из них представляет твердые растворы, единственным видом обработки этих сплавов является отжиг для снятия остаточных напряжений после деформации, а также рекристаллизационный отжиг. Отжиг платиновых сплавов можно проводить на воздухе благодаря их высокой коррозионной стойкости. Палладиевые

сплавы, как правило, отжигаются в вакууме или в среде инертного газа. Обычно эти сплавы подвергаются рекристаллизационному отжигу для придания необходимой пластичности.

Таким образом, в диаграмме состояния и диаграмме состав—свойство заложена значительная доля информации, необходимой для выбора рациональных и научно обоснованных режимов литья, обработки давлением и термообработки. Более того, диаграмма состояния помогает разработать соответствующее оборудование на необходимые параметры для осуществления технологических процессов, учитывая взаимодействие компонентов сплава между собой и с компонентами окружающей среды. Конечно, экстремальные условия, которые могут возникнуть в процессе обработки сплавов, сдвигают линии фазовых равновесий. Поэтому в ряде случаев диаграмма состояния может дать ориентировочные сведения для выбора технологических режимов деформации и термообработки. Но это не снижает ценности диаграммы состояния как исходного материала для установления рациональных технологических режимов. Для уточнения этих режимов при обработке сплавов давлением важное значение имеют диаграммы рекристаллизации и пластичности, а при термообработке — *С*-образные диаграммы. Эти диаграммы позволяют значительно уточнить параметры технологических процессов, полученные из диаграммы состояния.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение следует кратко отметить основные особенности современного этапа развития физико-химического анализа и металловедения. Как уже отмечалось, физико-химический анализ, возникший как научное направление в конце XIX— начале XX в., не устарел, а получил дальнейшее развитие применительно к новому времени. Сказанное прежде всего относится к объектам и экспериментальным методам физико-химического анализа, а также к объему накопленных знаний о строении и свойствах неорганических веществ, твердых растворов и химических соединений [24].

Стали доступными для исследования все сто с лишним элементов периодической системы и их изотопы, многие в высокочистом виде. Появилась новая экспериментальная техника, использующая достижения радиоэлектроники и автоматики. Все больше используются научное прогнозирование и методы теоретической физики.

Расширение круга изучаемых объектов, развитие теоретических методов и экспериментальной техники значительно увеличило возможности физико-химического анализа и металловедения при исследовании металлических материалов, в том числе редких металлов и сплавов.

Достижения нашей страны в освоении космоса, атомной энергетике, радиоэлектронике в решающей мере связаны с разработкой и промышленным освоением новых металлических материалов, в особенности редких металлов, сплавов, соединений, которые, как правило, являются носителями важных для новой техники особых химических и физических свойств.

Материалы в значительной мере определяют уровень всех технических разработок и дают толчок научно-техническому прогрессу. Кроме того, работы по изысканию и улучшению материалов порождают важные проблемы в самих фундаментальных исследованиях в области физико-химического анализа, материаловедения и физикохимии металлов.

Дальнейшее развитие металловедения и физико-химического анализа в наше время происходит в условиях научно-технической революции, которая оказывает значительное влияние на

объекты, методы и даже цели этих наук, резко ускоряя темпы накопления и увеличивая глубину научных знаний о строении, свойствах, способах получения и областях использования материалов.

Для воздействия на вещества и материалы все шире используются экстремальные условия: высокие и сверхнизкие температуры, глубокий вакуум и сверхвысокие давления, ударные волны, ускорение, воздействие частиц высокой энергии, электрические, магнитные и ультразвуковые поля, невесомость, сверхбыстрая закалка и др. Среди металлических материалов все больший интерес проявляется к полиморфным металлам, металлическим соединениям, изотопам, сплавам с метастабильными фазами и аморфной структурой. Здесь имеются огромные еще недостаточно используемые резервы для конструирования материалов [426].

В отношении теории разработки материалов следует отметить, что физикохимики, металловеды и металлофизики достигли некоторых успехов в познании специфических особенностей взаимодействия атомов в металлах и сплавах: выявлена фундаментальная роль Периодического закона, физико-химического анализа металлических систем, разработаны зонная теория, критерии сплавообразования (структурный, размерный и электрохимический факторы), сделаны с помощью рентгенографии и нейтронографии попытки экспериментального изучения распределения электронной плотности в кристаллах металлов и неорганических соединений, разработаны физические методы экспериментального построения поверхностей электронных состояний (поверхность Ферми) для ряда металлов, развиты представления о распределении и роли примесей и дефектов в металлических кристаллах. Имеются успехи в исследовании влияния высоких и низких температур, напряжений, невесомости, окружающей среды и проникающих излучений на свойства металлических монокристаллов и поликристаллов. Значительно расширен круг знаний о редких металлах и сплавах, их свойствах и областях применения. Разрабатываются теории легирования, деформируемости, прочности и жаропрочности металлов, сделаны обобщения по влиянию температуры на механические свойства металлических соединений, полиморфных металлов и использованию ЭВМ для расчета сил связи и прогноза неорганических соединений, а также некоторых диаграмм фазовых равновесий. Достигнуты некоторые успехи по теоретическому расчету электрофизических свойств простейших металлов и непрерывных твердых растворов методом псевдопотенциалов [163, 227, 561]. Наряду с целеустремленными экспериментальными исследованиями создание количественной теории твердых тел и, в первую очередь металлов и сплавов, должно стать одной из самых актуальных задач физики, физикохимии, металловедения.

Огромный объект экспериментальных работ по построению диаграмм фазовых равновесий можно проиллюстрировать табл. 13.

Таблица 13

Системы веществ с количеством компонентов от двух до семи из 80 различных металлов [560]

Число компонентов	Число возможных систем	Число исследованных систем	Число компонентов	Число возможных систем	Число исследованных систем
1	80	80	5	24040016	30
2	3160	2800	6	300500200	4
3	82160	5000	7	3176716402	—
4	1581580	400			

Если принять во внимание в качестве компонентов только 80 металлических элементов периодической системы и не учитывать неметаллы, которые могут играть важную роль в качестве легирующих добавок, то число возможных систем быстро возрастает с увеличением числа компонентов. В соответствии с этим исследовано незначительное количество систем с числом компонентов более четырех. Таким образом, имеющийся в распоряжении техники потенциал неизвестных металлических материалов огромен.

Что касается методов исследования металлов и сплавов, то металловедение может и должно использовать любые теоретические и экспериментальные способы, которые помогают решению задач этой науки по разработке новых металлических материалов, научно обоснованных методов их получения и обработки.

Работниками науки и производства создан новый комплекс средств химической технологии получения чистых веществ с помощью вакуумной металлургии: ионно-обменная хроматография, иодидный метод, электролиз, дистилляция, аргонная дуговая или электронно-лучевая и плазменная, лазерная плавка и обработка, зонное рафинирование и др. Сейчас ставится вопрос о широком использовании атомной энергии для получения и обработки металлов. Все шире входит в строй водородная энергетика и металлургия. В ряде промышленно развитых стран налаживаются систематические исследования по ракетной и космической технологии и металлургии.

Поднялся температурный потолок металловедческих и физико-химических исследований. Появились вакуумная металлография, микрорентгеноспектральный анализ, вакуумная дилатометрия, анализ электрофизических свойств, высокотемпературный термический анализ, электронография, нейтронография, электронная (в том числе сканирующая), ионная и протонная микроскопия с увеличением в сотни, тысячи и даже миллионы раз. Все шире развивается исследование структуры и свойств при низких температурах, в жидком гелии, вблизи абсолютного нуля, главным образом

в связи с физико-химическими исследованиями сверхпроводников и криогенных конструкционных материалов. Используется закалка металлических расплавов со скоростями порядка миллионов градусов в секунду. Закаленные («аморфные») металлические материалы в ряде стран уже начинают выпускаться в промышленном масштабе в виде лент с особыми физическими свойствами (магнитные материалы, сверхпроводники и т. п.).

Касаясь будущего, необходимо сказать, что металл был, есть и дальше будет одним из основных материалов человеческой цивилизации. Потребность в металлических материалах непрерывно возрастает, особенной для работы в экстремальных условиях. На первый план выдвинулись социально-экономические и экологические проблемы глобального масштаба: дефицит энергии и сырьевых ресурсов, необходимость защиты среды обитания живых существ на земле [559].

Теперь все металлы в различной степени стали дефицитными, а в отношении таких, как серебро, медь, никель цинк, олово, благородные появился даже термин «исчезающие металлы». Поэтому наряду с освоением новых месторождений знамением времени становится переработка бедных руд, комплексная переработка руд и концентратов с безусловным извлечением всех компонентов, очисткой и возвратом в производственный цикл загрязненных воды и воздуха (безотходная технология). При конструировании сплавов все большее распространение будут получать так называемые природно-легированные металлы и сплавы, состав которых определяется соотношением компонентов в природных минералах и рудах. При создании новых материалов будут широко использоваться компоненты воздуха, металлы океанов и морей, а впоследствии, по-видимому, магма земли и может быть даже астероидов и луны. В будущем человечество встретится с новой обширной технологией — превращением химических элементов, которая позволит изменять химический состав земли [559].

Проблема практического использования сверхпроводников, совсем недавно относившаяся к области фантастики, выходит из лабораторий и приобретает все более реальное значение. Человечество не сможет в будущем позволить себе терять бесполезно миллиарды киловатт энергии в электрических устройствах. Для одних отраслей науки и техники применение сверхпроводников позволяет резко улучшить рабочие и энергетические характеристики приборов, для других — является единственно приемлемым решением, например, в термоядерных реакторах, МГД-генераторах и крупнейших ускорителях элементарных частиц.

Важными для будущего человечества сферами приненения сверхпроводников могут быть физика высоких энергий, электротехнические машины, линии электропередач, скоростной транспорт на магнитном подвесе, накопители энергии, различные высокочувствительные приборы и устройства измерительной, регулирующей и управляющей электронной техники, в том числе

быстродействующие ЭВМ большого объема памяти. Техническое освоение сверхпроводимости становится одной из главных проблем XX века.

Чрезвычайно важно теперь снизить металлоемкость конструкций, максимально увеличить время службы материалов, а для их производства разрабатывать наиболее энергоемкие технологические процессы.

Жизнь напоминает нам, что естественные ресурсы не бесконечны. В свете этих обстоятельств и должен быть скорректирован наш подход к разработке металлических материалов для народного хозяйства и новой техники. Любое нарушение равновесия в биосфере должно сопровождаться обязательным стремлением науно-техническими средствами восстановить равновесие, воспроизвести используемые органические и неорганические богатства. Вырабатываемый промышленностью продукт должен использоваться неоднократно. Переработка отходов и использование вторичного сырья должны стать непреложным законом производства.

Фундаментальное значение физико-химического анализа и металловедения общепризнано для познания природы веществ, в том числе для исследования редких металлов и сплавов, развития естественных производительных сил и синтеза новых материалов, эти научные направления получили большое развитие в отечественной науке. Дальнейшие творческие усилия в этих областях — важнейшая задача специалистов физикохимиков и металловедов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Курнаков Н. С.* Введение в физико-химический анализ. 4-е изд. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1940, 671 с.
2. *Аносов В. Я., Погодин С. А.* Основные начала физико-химического анализа М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1947. 876 с.
3. *Аносов В. Я., Озерова М. И., Фиалков Ю. Я.* Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. 503 с.
4. *Млодзеевский А. Б.*— Изв. сектора физико-химического анализа, 1943, т. 16, вып. 1, с. 13—19.
5. *Степанов Н. И.*— Успехи химии, 1936, № 5, с. 18—21.
6. *Перельман Ф. М.* Изображение химических систем с любым числом компонентов. М.: Наука, 1965. 375 с.
7. *Корнилов И. И., Шиняев А. Я., Чернов Д. Б., Хохлова Г. И.*— В кн.: Теоретические и экспериментальные методы исследования диаграмм состояния металлических систем. М.: Наука, 1969, с. 274—276.
8. *Курнаков Н. С.*— СФХА, 1936, т. 8, вып. 15.
9. *Иванов О. С.*— В кн.: Теоретические и экспериментальные методы исследования диаграмм состояния металлических систем. М.: Наука, 1969, с. 120—125.
10. *Жданов Г. С.* Физика твердого тела. М.: Изд-во МГУ, 1962. 502 с.
11. *Курнаков Н. С.* Избранные труды. Т. 1, 2. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 557 с.; 1961. 635 с.
12. *Агеев Н. В.* Природа химической связи в металлических сплавах. М.: Изд-во АН СССР, 1947. 87 с.
13. *Конобеевский С. Т.*— Докл. на совещании по теории металлических сплавов. М.: Изд-во МГУ, 1962. 373 с.
14. *Бочвар А. А.* Металловедение. М.: Металлургиздат, 1956. 494 с.
15. *Корнилов И. И.* Металлиды и взаимодействие между ними. М.: Наука, 1964. 180 с.
16. *Юм-Розери В.* Электроны и металлы. М.: Металлургиздат, 1949. 364 с.
17. *Юм-Розери В., Рейнор Г. В.* Структура металлов и сплавов. М.: Металлургиздат, 1959. 384 с.
18. *Mott B. W.*— Phil. Mag. Ser. 8, 1957, p. 259—264.
19. *Kubaschewski O., Chart T.*— J. Inst. Metals, 1965, vol. 93, N 10, p. 329—335.
20. *Gschneidner K. A.* Rare Earth Alloys. New York, 1961. 497 p.
21. *Даркен Л. С., Гурри Р. В.* Физическая химия металлов. М.: Металлургиздат, 1960. 563 с.
22. *Lawes F.*— Metallwirtschaft, 1936, N 15, S. 840.
23. Устойчивость фаз в металлах и сплавах/Под ред. Д. С. Каменецкой. М.: Мир, 1970. 405 с.
24. *Савицкий Е. М.* Доклад на научной конференции по неорганической химии, посвященной 50-летию ИОНХ АН СССР им. Н. С. Курнакова. М.: Наука, 1968, с. 21—39.
25. *Уразов Г. Г.* Академик Н. С. Курнаков — основоположник физико-химического анализа. М.: Знание, 1952, 25 с.
26. *Савицкий Е. М., Бурханов Г. С.* Металловедение сплавов тугоплавких и редких металлов. М.: Наука, 1971, 352 с.
27. *Mott N. F., Jones H.* The Theory of the Properties of Metals and Alloys. 1936. 231 p.
28. *Нэптон А.*— В кн.: Тугоплавкие металлы и сплавы. М.: ИЛ, 1962, с. 57—63.
29. *Спеддинг Ф., Даан А.*— В кн.: Редкоземельные металлы. М.: ИЛ, 1957, с. 298—307.
30. *Gordy W., Thomas W. J. V.*— J. Chem. Phys., 1956, v. 24, p. 439—447.
31. *Савицкий Е. М.*— В кн.: Металловедение. М.: Наука, 1970.
32. *Захаров А. М.* Исследование диаграмм состояния и свойств тройных и четверных сплавов ниобия с вольфрамом, молибденом и цирконием: Автореф. канд. дис. М.: ИМЕТ, 1964. 24 с.
33. *Тылкина М. А., Савицкий Е. М.*— В кн.: Рений. М.: Наука, 1964, с. 138—147.
34. *Gschneidner K. A., Waber J. T.* Rare Earth Alloys: Symp. Fall Meeting. ASM, 1959. 245 p.
35. *Teatum E., Gschneidner K., Waber J.*— Los Alamos Sci. Lab. Rept, 1960, p. 2345—2357.
36. *Агеев Н. В.*— Успехи химии, 1952, т. 21, вып. 9, с. 1058—1067.
37. *Савицкий Е. М., Хамидов О. Х.*— Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1966, № 6, с. 12—16.
38. Диаграммы состояния металлических систем/Под ред. Агеева и Иванова. М.: Наука, 1971, 271 с.
39. *Макаров Е. С.* Строение твердых фаз с переменным числом атомов в элементарной ячейке. М.: Изд-во АН СССР, 1947, 235 с.
40. *Уманский Я. С., Андриевский Р. А.* Фазы внедрения. М.: Металлургия, 1977, 154 с.
41. *Пинес Б. Я.*— ЖЭТФ, 1941, т. 11, 147; 1941, т. 11, 725—737; 1943, т. 13, с. 421—423.
42. *Пинес Б. Я.*— Изв. СФХА, 1943, т. 16, вып. 1, с. 64—81.
43. *Аптекарь И. Л., Каменецкая Д. С.*— В кн.: Теоретические и экспериментальные методы исследования диаграмм состояния металлических систем. М.: Наука, 1969, с. 58—67.
44. *Свелин Р. А.* Термодинамика твердого состояния. М.: Металлургия, 1968. 309 с.
45. *Кауфман Л., Бернстейн Х.* Расчет диаграмм состояния с помощью ЭВМ. М.: Мир, 1972, 323 с.
46. *Глазов В. М., Павлова Л. М.* Фазовые равновесия гетерогенных систем. Ч. 2. Моск. ин-т электронной техники, 1975. 153 с.
47. *Кубашевский О., Эванс Э.* Термохимия в металлургии. М.: ИЛ, 1954. 408 с.
48. *Slater J. C.* Band Theory of Bonding in Metals. Theory of Alloy Physes. Cleveland, Ohio: ASM, 1955, 234 p.
49. *Аптекарь И. Л.*— Докл. АН СССР, 1960, т. 130, с. 562—578.
50. *Томилин И. А.*— Докл. АН СССР, 1965, т. 162, с. 384—389.
51. *Хачатурян А. Г.*— В кн.: Проблемы металловедения и физики металлов. М.: Металлургия, 1964, вып. 8, с. 373—379.
52. *Кожеуров В. А.* Статистическая термодинамика. М.: Металлургия, 1975. 175 с.
53. *Пинес Б. Я.*— ЖЭТФ, 1943, т. 13, № 11—12, с. 411—419.
54. *Пинес Б. Я.* Очерки по металлофизике. Харьков: Изд-во ХГУ, 1961. 167 с.
55. *Каменецкая Д. С.*— ЖФХ, 1964, т. 38, № 1, с. 73—81.
56. *Есин О. А., Гельд П. В.* Физическая химия пирометаллургических процессов. М.: Металлургия, 1966. 703 с.
57. *Никитина Г. В., Романенко В. Н.*— Изв. АН СССР. ОТН. Металлургия и горное дело, 1964, № 6, с. 156—567.
58. *White J. L.*— Trans. Met. Soc. AIME, 1959, vol. 215, N 2, p. 178—187.
59. *Kaufman L., Clougherty E. V.* Metallurgy High Pressures and High Tem-

peratures. New York; London: Gordon and Breasch Sci. Publ., 1964, p. 322—334.
60. *Ламсден Д.* Термодинамика сплавов. М.: Металлургиздат, 1959. 354 с.
61. *Аркадьев А. Г., Браверман Э. М.* Обучение машины классификации объектов. М.: Наука, 1971. 192 с.
62. *Логинов В. И., Хургин Я. И.*— Труды III Всесоюзного совещания по автоматическому управлению. М.: Наука, 1967, т. 3, с. 24—33.
63. *Мидлтон Д.* Введение в статистическую теорию связи. М.: Советское радио, 1962. 102 с.
64. *Савицкий Е. М., Девингталь Ю. В., Грибуля В. Б.*— Докл. АН СССР, 1969, т. 185, № 3, с. 561—569.
65. *Савицкий Е. М., Девингталь Ю. В., Грибуля В. Б.*— Докл. АН СССР, 1968, т. 178, № 1, с. 79—87.
66. *Девингталь Ю. В.*— Изв. АН СССР. Техническая кибернетика, 1968, № 1, с. 162—169.
67. *Савицкий Е. М., Девингталь Ю. В., Грибуля В. Б.*— Докл. АН СССР, 1968, т. 183, № 5, с. 1110—1119.
68. *Савицкий Е. М., Грибуля В. Б.*— Докл. АН СССР, 1970, т. 190, № 5, с. 1147—1155.
69. *Савицкий Е. М., Девингталь Ю. В., Грибуля В. Б.*— В кн.: Проблемы сверхпроводящих материалов. М.: Наука, 1969, с. 64—71.
70. *Савицкий Е. М., Грибуля В. Б.*— В кн.: Физико-химические исследования в металлургии и металловедении с применением ЭВМ. М.: Наука, 1974, с. 71—78.
71. *Савицкий Е. М., Шелест А. Е., Грибуля В. Б.*— В кн.: Физико-химические исследования в металлургии и металловедении с применением ЭВМ. М.: Наука, 1974, с. 101—106.
72. *Савицкий Е. М., Грибуля В. Б.* Прогнозирование неорганических соединений с помощью ЭВМ. М.: Наука, 1977, 191 с.
73. *Савицкий Е. М., Терехова В. Ф.* Металловедение редкоземельных металлов. М.: Наука, 1975, 271 с.
74. *Савицкий Е. М., Грибуля В. Б.*— В кн.: Структура и свойства жаропрочных металлических материалов. М.: Наука, 1973, с. 3—7.
75. *Савицкий Е. М.*— Изв. АН СССР. Металлы, 1970, № 2, с. 49—58.
76. *Bernal J. D.*— Proc. Roy. Soc. London A, 1964, vol. 280, p. 299—305.
77. *Бернал Дж. Д.*— В кн.: Квантовая макрофизика. М.: Наука, 1967, с. 117—125.
78. *Binsbergen F. L.*— J. Cryst. Growth, 1972, vol. 16, N 3, p. 249—255.
79. *Richman M. H., Das E. S. P., Kleinman A.*— Met. Trans., 1973, vol. 4, N 1, p. 373—381.
80. Ин-т «Цветметинформация». Краткие сообщения. Сер. V. Производство редких металлов, полупроводн. матер., титана и магния. 1970, № 18, 35 с.
81. Nippon Kokan Techn. Rept, 1972, N 4, p. 64—76.
82. *Русаков А. А., Мацегорин И. В., Тарутин О. Б., Кутьенков В. А.*— Приборы и техника эксперимента, 1973, № 1, с. 265—273.
83. *Meieran E. S.*— J. Electrochem. Soc., 1971, vol. 18, N 4, p. 619—632.
84. *Штейн В. С.*— В кн.: Теоретические и экспериментальные методы исследования диаграмм состояния металлических систем. М.: Наука, 1969, с. 129—134.
85. *Сейфер А. Л., Штейн В. С.* — ЖНХ, 1961, т. 6, № 12, с. 2719—2723.
86. *Савицкий Е. М., Агеев Н. В., Корнилов И. И.*— В кн.: Развитие общей и неорганической химии в СССР. М.: Наука, 1967, с. 5—18.
87. *Палатник Л. С., Ландау А. И.* Фазовые равновесия в многокомпонентных системах. Харьков: Изд-во Харьков. ун-та, 1961. 405 с.
88. *Захаров А. М.* Диаграммы состояния двойных и тройных систем. М.: Металлургия, 1978. 295 с.
89. *Захаров А. М.* Диаграммы состояния четверных систем. М.: Металлургия, 1964. 273 с.
90. *Бокий Г. Б.* Кристаллохимия. М.: Наука, 1971. 400 с.

91. *Захаров А. М.*— В кн.: Проблемы металловедения цветных сплавов. М.: Наука, 1978, с. 53—58.
92. *Иванов О. С., Удовский А. Л., Вамберский Ю. В.*— Докл. АН СССР, 1972, т. 203, № 5, с. 1107—1111.
93. *Удовский А. Л., Вамберский Ю. В., Иванов О. С.*— Докл. АН СССР, 1973, т. 209, № 6, с. 1377—1380.
94. *Кузнецов Г. М., Оленин В. В., Леонов М. П.*— Докл. АН СССР, 1975, т. 223, № 4, с. 914—921.
95. *Кузнецов Г. М., Федоров В. Н., Смагулов Д. У.* и др.— В кн.: Проблемы металловедения цветных сплавов. М.: Наука, 1978, с. 47—52.
96. *Вигдорович В. Н.*— В кн.: Проблемы металловедения цветных сплавов. М.: Наука, 1978, с. 38—46.
97. *Michaels K. F., Lange W. F., Bradley J. R., Aaronson H. I.*— Met. Trans., 1974, vol. A6, N 10, p. 1843—1848.
98. *Удовский А. Л., Иванов О. С.*— ЖФХ, 1977, т. 51, № 4, с. 796—799.
99. *Бутыленко А. К., Игнатьева И. Ю.*— Докл. АН УССР, 1977, А, № 2, с. 161—165.
100. *Rapoport Eliezer, Clark J. B., Kichter P. W.*— J. Less-Common Metals, 1977, vol. 55, N 1, p. 121—124.
101. *Уразов Г. Г.*— Успехи химии, 1952, т. 21, вып. 9, с. 1019—1033.
102. *Кедров Б. М.*— Изв. СФХА, 1948, т. 16, вып. 4, с. 18—31.
103. *Губкин С. И.* Теория обработки металлов давлением. М.: Металлургиздат, 1947. 532 с.
104. *Губкин С. И.* Пластическая деформация. М.: Металлургиздат, 1960, т. 2. 416 с.
105. Экспериментальные методы исследования диаграмм состояния металлических систем. М.: Наука, 1969, 290 с.
106. Сверхпроводящие материалы. М.: Металлургия, 1976. 295 с.
107. *Савицкий Е. М.* Влияние температуры на механические свойства металлов и сплавов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 344 с.
108. *Савицкий Е. М.*— В кн.: Физико-химические исследования жаропрочных сплавов. М.: Наука, 1968, с. 19—27.
109. *Hornbogen E., Meyer W.*— Metall, 1968, vol. 22, N 9, p. 89—95.
110. *Савицкий Е. М., Барон В. В., Иванова К. Н.*— Изв. АН СССР. Металлургия и топливо, 1962, № 4, с. 119—125.
111. *Осипов К. А.* Некоторые вопросы теории жаропрочности металлов и сплавов. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 270 с.
112. *Савицкий Е. М., Захаров А. М.*— Металловедение и термообработка, 1965, № 3, с. 8—14.
113. *Семчишен М., Барр Р.*— В кн.: Тугоплавкие металлы и сплавы. М.: Металлургия, 1965, с. 149—154.
114. *Савицкий Е. М., Барон В. В.*— Изв. АН СССР. Металлургия и горное дело, 1963, № 5, с. 3—12.
115. *Савицкий Е. М.*— Вестн. АН СССР, 1970, № 7, с. 43—51.
116. *Савицкий Е. М., Барон В. В., Ефимов* и др. Металловедение сверхпроводящих материалов. М.: Наука, 1969. 265 с.
117. Металловедение и металлофизика сверхпроводников. М.: Наука, 1965, 166 с.
118. *Raub Ch.*— Z. Metallk., 1964, Bd. 55, N 4, S. 195—203.
119. *Савицкий Е. М., Ефимов Ю. В., Козлова Н. Д.* и др.— Сверхпроводящие соединения переходных металлов. М.: Наука, 1976. 214 с.
120. *Савицкий Е. М., Терехова В. Ф., Буров И. В.* и др.— Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1965, т. 1, № 10, с. 1648—1659.
121. *Савицкий Е. М., Буров И. В., Литвак Л. Н.* и др.— В кн.: Монокристаллы тугоплавких и редких металлов. М.: Наука, 1969, с. 110—112.
122. *Савицкий Е. М., Буров И. В., Литвак Л. Н.* и др.— ЖТФ, 1966, т. 36, вып. 7, с. 1310—1312.
123. *Херинг К., Никольс М.* Термоэлектронная эмиссия. М.: ИЛ, 1950. 112 с.

124. *Добрецов Л. Н.* Электронная и ионная эмиссия. М.; Л.: Техтеоретиздат, 1952. 564 с.
125. *Тананаев И. В.*— Вестн. АН СССР, 1972, № 2, с. 21—29.
126. Processing and Manufacturing in Space.— Proc. Symposium, Frascatti, Italy, 25—27 March, 1974, Noordwijk, Netherland.
127. *Reger J. L.* Experiment NM557. Immiscible Alloy. Composition Preliminary Analysis Report: Pt 1. Metallurgical Results of Low Gravity Processed Specimens. TRW Systems Group, Redondo Beach, Calif., 1973, Nov. 8.
128. *Reger J. L., Yates I. C.*, Jr. Preparation and Metallurgical Properties of Low Gravity Processed Immiscible Materials. Paper N 74—207. AIIAA, 12th Aerospace Sciences Meeting. Washington, D. C., 1974, Febr. 1.
129. *Kumar R., Sivaramakrishnan C. S.*— J. Mater. Sci., 1969, N 4, p. 1008.
130. *Савицкий Е. М., Бурханов Г. С.* Монокристаллы тугоплавких и редких металлов и сплавов. М.: Наука, 1972. 252 с.
131. *Савицкий Е. М., Буров И. В., Литвак Л. Н.*— В кн.: Теоретические и экспериментальные методы исследования диаграмм состояния металлических систем. М.: Наука, 1969, с. 214—219.
132. *Van Torne L. I.*— Acta met., 1966, vol. 14, N 5, p. 621—622.
133. *Савицкий Е. М., Буров И. В., Пирогова С. В.*— ФММ, 1970, т. 30, № 4, с. 873—881.
134. *Maykuth D. L., Holden F. C., Jaffee R. I.*— Rhenium. Amsterdam; New York, 1962, p. 114—135.
135. *Савицкий Е. М., Бурханов Г. С., Тетюева Т. В.*— ФММ, 1971, т. 32, № 2, с. 396—401.
136. *Савицкий Е. М., Наконечников А. И., Бурханов Г. С., Тетюева Т. В.*— Докл. АН СССР. Техническая физика, 1971, т. 200, вып. 6, с. 1326—1328.
137. Проблемы сверхпроводящих материалов. М.: Наука, 1970. 231 с.
138. *Williamson S. J.*— Phys. Lett., 1969, vol. 28, N 7, p. 665—671.
139. *Finnemore D. K., Stromberg T. F.*— Phys. Rev., 1966, vol. 149, p. 231—238.
140. *Савицкий Е. М.*— Вестн. АН СССР, 1966, № 5, с. 12—19.
141. *Савицкий Е. М., Новохатская Н. И.*— В кн.: Монокристаллы тугоплавких и редких металлов. М.: Наука, 1969, с. 139—143.
142. *Пирогова С. В., Буров И. В., Савицкий Е. М.*— Проблемы прочности, 1973, № 2, с. 73—76.
143. *Тамман Г.* Металловедение. ОНТИ, 1935, 235 с.
144. *Сейфер А. Л., Остроухова З. М.*— ЖНХ, 1962, т. 7, вып. 1, с. 203—211.
145. *Воздвиженский В. М.*— ЖФХ, 1963, т. 37, вып. 11, с. 2455—2468.
146. *Козлова В. Г., Лашко Н. Ф.*— Зав. лаб., 1963, № 3, с. 385—389.
147. *Лукашевич-Дуванова Ю. Т.* Шлаковые включения в железе и стали. М.: Металлургиздат, 1952. 263 с.
148. *Kubaschewski O., Chart T.*— J. Inst. Metals, 1965, vol. 93, N 10, p. 329—337.
149. *Савицкий Е. М.*— Вестн. АН СССР, 1962, № 3, с. 1—11.
150. *Watanabe M., Hinaga Y., Yamamoto M.* et al.— J. Electron Microsc., 1968, vol. 17, N 4, p. 289—297.
151. *Савицкий Е. М., Бурханов Г. С., Кириллова В. М.* и др.— Докл. АН СССР. Техническая физика, 1974, т. 217, № 1, с. 77—79, № 6, с. 1305—1307.
152. *Low J. R.*— Trans. Amer. Soc. AIME, 1969, vol. 245, p. 2982—2986.
153. *Уэбб У.*— В кн.: Прямые методы исследования дефектов в кристаллах. М.: Мир, 1965, с. 7—23.
154. *Müller E. W.*— Z. Phys., 1951, Bd. 131, S. 136—141.
155. *Кукавадзе Г. М., Суворов А. Л.*— ФММ, 1969, т. 27, № 1, с. 72—79.
156. *Свет Д. Я.* Температурное излучение металлов и некоторых веществ. М.: Металлургия, 1964, 375 с.
157. *Савицкий Е. М., Тылкина М. А.*— ЖНХ, 1961, № 3, с. 763—769.

158. *Савицкий Е. М.*— Зав. лаб., 1950, т. 16, № 11, с. 1366—1371.
159. *Борздыка А. М.* Методы горячих механических испытаний металлов. М.: Металлургиздат, 1955. 345 с.
160. *Панов А. В.* Передовой научно-технический и производственный опыт (тема 39, № II—58—93/5,3). Филиал ВИНИТИ, 1958. 12 с.
161. *Стрелков П. Г., Косоуров Г. И., Самойлов В. Н.*— Изв. АН СССР, Сер. физ., 1953, т. 17, № 3, с. 383—388.
162. *Савицкий Е. М., Дашковский А. И.*— Изв. АН СССР. ОТН. Металлургия и топливо, 1961, № 5, с. 96—100.
163. *Савицкий Е. М., Буров И. В., Пирогова С. В., Литвак Л. Н.* Электрические и эмиссионные свойства сплавов. М.: Наука, 1978. 294 с.
164. *Новик Ф. С.* Математические методы планирования экспериментов в металловедении. Раздел IV. Планирование экспериментов при изучении диаграмм состав—свойство. М.: МИСиС, 1971. 148 с.
165. *Ефимов Ю. В., Козлова Н. Д.*— В кн.: Физикохимия редких металлов. М.: Наука, 1972, с. 128—132.
166. *Scheffe H.*— J. Roy. Statist. Soc. Ser. B, 1963, vol. 25, N 2, p. 235—238.
167. *Лившиц Б. Г.* Физические свойства металлов и сплавов. М.: Машгиз, 1956, 342 с.
168. *Lyuch D. W., Olson C. G., Weaver J. H.*— Proc. IV Intern. Conf. on Vacuum Ultraviolet Radiation. Hamburg, July 22—26, 1964, p. 469—478.
169. *Савицкий Е. М., Бурханов Г. С., Сагитов С. И.* и др.— Докл. АН СССР, 1977, т. 234, № 3, с. 644—645.
170. *Глазов В. М., Вигдорович В. Н.* Микротвердость металлов. М.: Металлургиздат, 1962.
171. *Захаров А. М.*— Изв. вузов. Цветная металлургия, 1965, № 3, с. 121—125.
172. *Габидуллин Р. М., Колачев Б. А., Колпачев А. А.*— Изв. вузов, Цветная металлургия, 1976, № 4, с. 87—91.
173. *Соколовская Е. М., Гузей Л. С., Тиханкин Г. А., Мешков Л. Л.*— Докл. АН СССР, т. 235, № 2, с. 402—405.
174. *Пронман И. М.*— В кн.: Методы определения и исследования состояния газов в металлах. М.: Наука, 1968, с. 134—149.
175. *Тулинов А. Ф., Ахметова Б. А., Пузанов А. А., Бедняков А. А.*— ЖЭТФ, 1962, т. 2, вып. 1, с. 48—56.
176. *Иванов Л. И., Махлин И. А.*— Изв. АН СССР. Металлы, 1970, № 6, с. 154—157.
177. *Дувез П.*— В кн.: Устойчивость фаз в металлах и сплавах. М.: Мир, 1970, с. 162—178.
178. *Данилов В. И.* Рассеяние рентгеновских лучей в жидкостях. М.; Л.: ОНТИ, 1935, 343 с.
179. *Кристи Р., Питти А.* Строение вещества: Введение в современную физику/ Под ред. Ю. М. Широкова. М.: Наука, 1969. 595 с.
180. *Лейбфрид Г.* Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. М.; Л.: Физматгиз, 1963. 312 с.
181. *Харрисон У.* Теория твердого тела. М.: Мир, 1972, 616 с.
182. *Займан Дж.* Принципы теории твердого тела. М.: Мир, 1966.
183. *Herring C.*— Phys. Rev., 1940, vol. 57, p. 1169—1178.
184. *Харрисон У. А.*— В кн.: Сверхчистые металлы. М.: Металлургия, 1966, с. 220—230.
185. *Займан Дж.* Электроны и фононы. М.: ИЛ, 1962. 546 с.
186. *Канцлер Д. Е.*— В кн.: Сверхчистые металлы. М.: Металлургия, 1966, с. 153—179.
187. *Волкенштейн Н. В., Новоселов В. А., Стадчев В. Е.*— ФММ, 1966, т. 22, № 2, с. 157—164.
188. *Смирнов А. А.* Физика металлов. М.: Наука, 1971, 111 с.
189. *Lomer W. M.*— Proc. Phys. Soc., 1962, vol. 80, p. 429; 1964, vol. 84, p. 327—339.
190. *Fawcett E., Reed W.*— Phys. Rev., 1964, vol. 134, p. 723—738.

191. *Walsh W. W., Crimes C. C.*— Phys. Rev. Lett., 1964, vol. 13, p. 523—536.
192. *Алексеевский Н. Е., Егоров В. С.*— ЖЭТФ, 1965, т. 1, с. 31—39.
193. *Дамаск А., Дине Дж.* Точечные дефекты в металлах. М.: Мир, 1966, 343 с.
194. *Лоусон У. Д., Нильсен С.*— В кн.: Процессы роста и выращивания монокристаллов. М.: Мир, 1966, с. 13—17.
195. *Фридель Ж.* Дислокации. М.: Мир, 1967, 643 с.
196. *Metz S. A., Smidt F. A.*— Appl. Phys. Lett., 1971, vol. 19, N 6, p. 207—219.
197. Дефекты в закаленных металлах / Под ред. А. А. Цветаева. М.: Атомиздат, 1969, 383 с.
198. Диффузии в металлах с оцк решеткой. М.: Мир, 1969, 416 с.
199. *Конобеевский С. Т.* Действие облучения на материалы. Введение в радиационное материаловедение. М.: Атомиздат, 1966.
200. *Шульц Г.*— В кн.: Дефекты в закаленных металлах. М.: Атомиздат, 1969, с. 58—63.
201. *Амелинкс С.* Методы прямого наблюдения дислокаций. М.: Мир, 1968. 440 с.
202. *Рид Б. Т.* Дислокации в кристаллах. М.: Металлургиздат, 1957. 280 с.
203. *Халл Д.* Введение в дислокации. М.: Атомиздат 1968. 280 с.
204. *Одинг И. А.* Теория дислокаций в металлах и ее применение. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 239 с.
205. *Stuhl D. R., Sinhe G. C.* Thermodynamic Properties of the Elements. ASM, 1956. 278 p.
206. *Hampel C. A.* Rare Metals Handbook. New York, 1961. 443 p.
207. *Gschneidner K. A.* Physical Properties and Interrelationships of Metalliic and Semimetallic. New York, 1969. 384 p.
208. *Кифер Р., Браун Н.* Ванадий, ниобий, тантал /Пер. с нем. под ред. Е. М. Савицкого. М.: Металлургия, 1968. 345 с.
209. *Савицкий Е. М., Полякова В. П., Горина Н. Б., Рошан Н. Р.* Металловедение платиновых металлов. М.: Металлургия, 1975. 424 с.
210. *Линтон Э. А.* Сверхпроводимость. М.: ИЛ, 1964. 251 с.
211. Структура и свойства сверхпроводящих материалов. М.: Наука, 1974. 183 с.
212. *Raub Ch.*— Z. Metallk., 1964, Bd. 55, N 4, S. 195—208.
213. Сверхпроводящие сплавы и соединения. М.: Наука, 1972. 205 с.
214. *Рудницкий А. А.* Термоэлектрические свойства благородных металлов и их сплавов. М.: Изд-во АН СССР, 1956. 194 с.
215. *Царев Б. М.*— Радиотехника и электроника, 1957, т. 2, вып. 6, с. 675.
216. *Zalm P., Van Stratum A. I. A.*— Philips Techn. Rev., 1966, vol. 27, N 3/4, p. 69—73.
217. *Шунне Г. Н.* Электронная эмиссия металлических кристаллов. Ташкент: Изд-во Среднеазиатского ун-та, 1959. 143 с.
218. *Linde C. G., Karpetcher G. K.*— J. Electrochem. Soc., 1961, vol. 108, p. 1079—1092.
219. *Webster H.*— J. Metals, 1963, p. 72—84.
220. *Webster H.*— J. Appl. Phys., 1961, vol. 32, p. 1802—1817.
221. *Решетникова А. В.* Исследование эмиссионных и адсорбционных характеристик слоев цезия на гранях нитевидного и сферического монокристаллов вольфрама: Автореф. канд. дис. Ташк. ун-т, 1976. 21 с.
222. *Hansen L. K., Rsor N. S.* Evaluation of Metal Emitters for Thermionic Converters. Metallurgy Semicond. Mater. New York; London, 1962. 381 p.
223. *Чалмерс Б.* Физическое металловедение. М.: Металлургиздат, 1963. 423 с.
224. *Edvard S. A.*— Phys. Rev., 1967, vol. 157, N 3, p. 144—148.
225. *Юм-Розери В.* Атомная теория для металлургии. М.: Металлургиздат, 1955. 364 с.
226. *Савицкий Е. М., Буров И. В., Пирогова С. В.*— Докл. АН СССР, 1968, т. 182, № 3, с. 562—569.

227. *Харрисон У.* Псевдопотенциалы в теории металлов. М.: Мир, 1968. 366 с.
228. *Борн М., Хуан Кунь.* Динамическая теория кристаллических решеток. М.: ИЛ, 1958. 743 с.
229. *Machova A., Paidar V., Kroupa F.*— Phys. Stat. Sol., 1977, vol. 42, p. 713—720.
230. *Kroupa F.*— Phys. Stat. Sol., 1977, v. 84, p. 725—730.
231. *Филянд М. А., Семенова Е. И.* Свойства редких элементов. М.: Металлургия, 1964. 912 с.
232. *Новиков И. И., Шнырев Г. Д., Климов И. М., Бурханов Ю. С.*— Кристаллография, 1977, № 6, с. 5—10.
233. *Новиков И. И., Шнырев Г. Д., Климов И. М., Бурханов Ю. С.*— Изв. АН СССР. Металлы, 1976, № 5, с. 183—188.
234. *Соколов Л. Д.* Механические свойства редких металлов. М.: Металлургия, 1972. 243 с.
235. *Писаренко Г. С.* Прочность тугоплавких металлов. М.: Металлургия, 1970. 273 с.
236. *Макквиллен А. Д., Макквиллен М. К.* Титан. М.: Металлургиздат, 1958. 315 с.
237. *Савицкий Е. М., Тылкина М. А., Пекарев А. И.*— ЖНХ, 1959, т. 4, вып. 10, с. 2320—2325.
238. *Хансен М., Андерко К.* Структура бинарных сплавов. Ч. 1, 2. М.: Металлургиздат, 1962.
239. *Williams D. E., Rechin W. H.*— Trans. AIME, 1958, vol. 50, p. 1081—92.
240. *Еременко В. Н., Третьяченко Л. А., Голубенко З. П.*— Докл. АН УССР, 1962, № 2, с. 192—198.
241. *Rostoker W., Jamamoto A.*— Trans. AIME, 1954, vol. 96, p. 1136.
242. *Carlson O., Srsh D., Eusfice A.* Reactive Metals. New York, 1952, p. 274—289.
243. *Теслюк Ю. В.* Металлические соединения со структурами фаз Лавеса. М.: Наука, 1969. 241 с.
244. *Ефимов Ю. В., Барон В. В., Савицкий Е. М.* Ванадий и его сплавы. М.: Наука, 1969.
245. *Goetzel C. G.* Tratise on Powder Metallurgy. New York, 1949, vol. 1. 425 p., 1950, vol. 2. 488 p.
246. *Киффер Р., Седлачек К., Браун Г.*— Проблемы современной металлургии, 1959, № 4, с. 164—172.
247. *Greenaway H.*— J. Inst. Metals, 1951—1952, vol. 80, p. 589—597.
248. *Григорьев А. Т., Соколовская Е. М.*— Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия, 1961, № 16(6), с. 3—11.
249. *Trzebiatowski W., Ploszek H., Lobrowski J.*— Analyt. Chem., 1947, N 19, p. 93—99.
250. *Грум-Гржимайло Н. В., Попов А. И.*— ЖНХ, 1958, т. 3, вып. 3, с. 1227—1239.
251. *Немилов В. А., Воронов Н. М.*— Изв. платинового ин-та АН СССР, 1935, вып. 12, с. 17—25.
252. *Darling A. S.*— Platinum Metals Rev., 1961, vol. 5, N 2, p. 58—64.
253. *Немилов В. А.*— Изв. сектора платины АН СССР, 1943, вып. 19, с. 21—27.
254. *Raub E., Plate W.*— Z. Metallk., 1956, Bd. 47, N 10, S. 688—697.
255. *Рудницкий А. А., Немилов В. А., Полякова Р. С.*— Изв. сектора платины АН СССР, 1950, вып. 25, с. 138—149.
256. *Raub E., Beeskow H., Menzel D.*— Z. Metallk., 1949, Bd. 59, N 7, S. 428—436.
257. *Савицкий Е. М., Полякова В. П., Рошан Н. Р.*— В кн.: Общие закономерности в строении диаграмм состояния металлических систем. М.; Наука, 1973, с. 47—55.
258. *Pipitz E., Kieffer R.*— Z. Metallk., 1955, Bd. 46, N 31, S. 187—194.
259. *Корнилов И. И., Полякова Р. С.*— Труды ИМЕТ им. А. А. Байкова, 1957, вып. 11, с. 149—157.

260. *Свечников В. Н., Пан В. М.*— В кн.: Исследования по жаропрочным сплавам. М.: Изд-во АН СССР, 1962, № 8, с. 47—56.
261. *Григорьев А. Т., Куприна В. В., Недумов Н. А.*— ЖНХ, 1959, т. 4, вып. 3, с. 651—656.
262. *Schramm C. H., Gordon P., Kaufmann A. R.*— J. Metals, 1950, vol. 2, p. 195—204.
263. *Meyers R. H.*— Metallurgia, 1950, vol. 42, p. 3—11.
264. *Мальцев М. В., Байков А. И., Соловьев В. Я.* Технология производства ниобия и его сплавов. М.: Металлургия, 1966. 291 с.
265. *Гришин В. К., Глазунов М. Г., Аракелов А. Г.* и др. Свойства лития. Металлургиздат, 1963. 216 с.
266. *Ferro R., Capelli R., Delfino S.* et al.— Rend. Accad. naz. Lincei, 1968, vol. 45, p. 564—569.
267. *Wood E. A., Compton V. B.*— Acta crystallogr., 1958, vol. 11, N 6, p. 429—443.
268. *Savitskii E. M., Burkhanov G. S.*— J. Less-Common Metals, 1962, N 4, p. 301—314.
269. *Lundin C. E.* Rare-Earth Alloys Symp. Fall Meeting ASM. Chicago, Nov. 1959, 344.
270. *Свечников В. Н., Кобзенко Г. Ф., Иванченко В. Г.*— В кн.: Структура фаз, фазовые превращения и диаграммы состояния металлических систем. М.: Наука, 1974, с. 194—202.
271. *Obrowski W.*— Naturwissenschaften, 1960, Bd. 47, S. 201—208.
272. *Nowotny H.*— Z. Metallk., 1954, Bd. 45, S. 203—214.
273. *Maykuth D. J., Ogden H. R., Jaffee R. I.*— Trans. AIME, 1953, vol. 197, p. 231—239.
274. High Temperature Materials: 6th Plansee Seminar, June 24—28. 1968, Reutte, Ed. F. Benesovski.
275. *Кочержинский Ю. А., Маркив В. Я., Петьков В. В.*— Изв. АН СССР. Металлы, 1973, № 1, с. 189—191.
276. *Milne I., Finlayson T. R.*— Phil. Mag., 1974, vol. 29, N 5, p. 965—974.
277. *Williams D. E., Jacson R. S., Larsen W. L.*— Trans. AIME, 1962, vol. 224, N 4, p. 571—580.
278. *Домогала Р. Р., Мак-Ферсон Д. Дж. Ганзен М.*— В кн.: Проблемы современной металлургии, 1954, № 1, с. 83—94.
279. *Garg S. P., Ackermann R. J.*— Met. Trans., 1977, vol. A8, N 2, p. 239—244.
280. *Браун Г., Руди Е.*— В кн.: Проблемы современной металлургии, 1961, № 3, с. 164—169.
281. *Giessen B., Rump I., Grant N.*— Trans. AIME, 1962, vol. 224, N 1, p. 60—66.
282. *Еременко В. Н., Великанова Т. Я., Кочержинский Ю. А.* и др.— Металлофизика: Респ. межвед. сб., 1973, вып. 46, с. 84—89.
283. *Еременко В. Н., Шабанова С. В., Великанова Т. Я.* и др.— Металлофизика: Респ. межвед. сб., 1974, вып. 52, с. 94—99.
284. *Leger J. M., Hall H., Tracy.*— J. Less-Common Metals, 1974, vol. 34, N 17, p. 24—32.
285. *Koster W., Haehl W. D.*— Z. Metallk., 1958, Bd. 49, S. 647—652.
286. *Савицкий Е. М., Полякова В. П., Тылкина М. А., Бурханов Г. С.*— ЖНХ, 1964, т. 9, вып. 6, с. 1645—1651.
287. *Makdonado A., Schubert K.*— Z. Metallk., 1964, Bd. 55, N 10, S. 1969—1972.
288. *Статнова З. А., Куприна В. В.*— Вестн. МГУ. Химия, 1974, т. 15, № 2, с. 243—248.
289. *Neviii M. V., Downey J. W.*— J. Metals., 1957, vol. 9, p. 1072—1079.
290. *Dwight A. E., Beck P. A.*— Trans. AIME, 1959, vol. 215, p. 976—984.
291. *Waterstrat R. M., Manuszewski R. C.*— J. Less-Common Metals, 1977, vol. 52, N 2, 293—305.
292. *Raub E., Cohle R., Rschel E.*— Z. Metallk., 1967, Bd. 58, H. 8, S. 567—568.

293. *Waterstrat R. M.*— Met. Trans., 1973, vol. 4, N 2, p. 455—466; N 6, p. 1585—1592.
294. *Waterstrat N., Manuszewski J.*— J. Less-Common Metals, 1973, vol. 32, p. 79—89; 331—343.
295. *Савицкий Е. М., Тылкина М. А., Хамидов О. Х.*— ЖНХ, 1964, т. 9, вып. 12, с. 2738—2742.
296. *Ocken H., Vucht J.*— J. Less-Common Metals, 1968, vol. 15, N 2, p. 193—199.
297. *Эллиот Р. П.* Структуры двойных сплавов / Пер. с англ. М.: Металлургия, 1970, т. 1, с. 455—461; т. 2, с. 472—482.
298. *Тылкина М. А., Полякова В. П., Савицкий Е. М.*— ЖНХ, 1961, т. 6, вып. 6, с. 1471—1474.
299. *Шанк Ф.* Структуры двойных сплавов / Пер. с англ. М.: Металлургия, 1973. 760 с.
300. *Тылкина М. А., Полякова В. П., Шехтман В. С.*— ЖНХ, 1963, т. 3, вып. 11, с. 2549—2555.
301. *Гудремон Э.* Специальные стали. М.: Металлургиздат, 1959, т. 1; 1960, т. 2.
302. *Heijwegen C. P., Rieck G. D.*— J. Less-Common Metals, 1974, vol. 37, N 1, p. 115—122.
303. *Vikram R. M., Tiller W. A.*— Mater. Sci. and Eng., 1974, vol. 14, N 1, p. 47—54.
304. *Лина А.*— Проблемы современной металлургии, 1955, № 5, с. 125—131.
305. *Савицкий Е. М., Тылкина М. А., Поварова К. П.* Сплавы рения. М.: Наука, 1965. 336 с.
306. *Савицкий Е. М.*— Металловедение и термообработка металлов, 1967, № 10, с. 5—18.
307. Rhenium. New York; Amsterdam, 1962. 385 p.
308. *Джаффи Р., Мейкат Д., Дуглас Р.* Рений и тугоплавкие металлы платиновой группы. М.: ИЛ, 1963, 161 с.
309. *Барон В. В., Иванова К. Н., Савицкий Е. М.*— Изв. АН СССР. ОТН. Металлургия и топливо, 1960, № 4, с. 143—144.
310. *Алиханова А. П., Раевская М. В., Соколовская Е. М.* и др.— Вестн. МГУ. Химия. М., 1977, с. 9.
311. *Грум-Гржимайло Н. В., Прокофьев Д. И.*— ЖНХ, 1962, т. 7, вып. 3, с. 596—604.
312. *Савицкий Е. М., Тылкина М. А., Жданова Л. Л.*— Изв. АН СССР, Металлы. 1970, № 3, с. 181—183.
313. *Савицкий Е. М., Захаров А. М.*— ЖНХ, 1962, т. 7, вып. 11, с. 2575—2582.
314. *Савицкий Е. М., Захаров А. М.*— В кн.: Исследования сплавов цветных металлов. М.: Изд-во АН СССР, 1963, вып. 4, с. 108—113.
315. *Савицкий Е. М., Захаров А. М.*— ЖНХ, 1964, т. 9, вып. 9, с. 2261—2273.
316. *Захаров А. М., Савицкий Е. М.*— Изв. АН СССР. Металлы, 1965, № 1, с. 151—156.
317. *Кузьма Ю. Б., Сваричевская С. И., Соболев А. С.*— Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1973, т. 9, № 10, с. 1697—1704.
318. *Захаров А. М., Савицкий Е. М.*— Изв. АН СССР. Металлы, 1966, № 5, с. 161—169.
319. *Савицкий Е. М., Захаров А. М.*— ЖНХ, 1964, т. 9, вып. 10, с. 2424—2432.
320. *Первикова В. Н., Пряхина Л. И., Полякова Р. С.* и др.— Изв. АН СССР. Металлы, 1973, № 5, с. 240—249.
321. *Bumps E. S., Kessler H. D., Hansen M.*— Trans. AIME, 1953, vol. 45, p. 1008—1018.
322. *Gebhardt E., Fromm E., Rotenbacher R.*— Metall, 1964, vol. 18, N 7, p. 191—202.
323. *Steeb S., Renner J.*— Z. Metallk., 1965, Bd. 56, N 8, S. 531—542.

324. *Stecura S.*— Met. Trans., 1974, vol. 5, N 6, p. 1337—1340.
325. *Stringer S.*— J. Less-Common Metals, 1965, vol. 8, p. 1—12.
326. *Rostoker W., Yamamoto A. S.*— Trans. ASM, 1955, vol. 47, p. 1022—1033.
327. *Мозговой В. С., Самарин А. М.*— Изв. АН СССР. ОТН. Металлургия и топливо, 1950, № 10, с. 1529—1537.
328. *Seybolt A. U., Sumsion H. T.*— Trans. AIME, 1953, vol. 197, p. 292—299.
329. *Srivastava S. C., Seigle L. L.*— Met. Trans., 1974, vol. 5, N 1, p. 49—54.
330. *Михеева В. И.* Гидриды переходных металлов. М.: Изд-во АН СССР, 1960, 243с.
331. *Trzebiatowski W., Stalinski B.*— Roczn. chem., 1956, vol. 30, p. 691—701.
332. *Sinha V. K., Singh K. P.*— Trans. Indian Inst. Metals., 1974, vol. 27, N 5, p. 289—295.
333. *Chang H. Y., Wert C. A.*— Acta met., 1973, vol. 21, N 9, p. 1233—1244.
334. *Arons R. R., Bohn H. G., Lütgemeier H.*— J. Phys. and Chem. Solids. 1974, vol. 35, N 2, p. 207—218.
335. *Slotfeldt-Ellingsen D., Pedersen B.*— Phys. Stat. Sol. (a), 1974, vol. 25, N 1, p. 115—128.
336. *Wainwright C., Cook A. J., Hopkins B. E.*— J. Less-Common Metals. 1964, vol. 6, N 5.
337. *Фадеев В. Н., Еремина Л. Ф., Ижванов Л. А.*— Изв. АН СССР. Металлы, 1977, № 2, с. 234—238.
338. *Wood F. W., Romans P. A., McCune R. A., Paasche O.*— Rept Infest. Rur. Mines. U. S. Dept. Inter., 1974, N 7943, p. 40.
339. *Hörz G.*— J. Less-Common Metals, 1974, vol. 35, N 2, p. 207—219.
340. *Pasternak R. A., Evans B.*— Trans. Met. Soc., AIME, 1965, vol. 233, p. 1194—2002.
341. *Pasternak R. A., Evans B., Bergsnov-Hansen B.*— J. Electrochem. Soc., 1966, vol. 113, N 7, p. 731—742.
342. *Taylor A., Doyle N. J.*— J. Less-Common Metals, 1967, vol. 13, N 4, p. 399—406.
343. *Самсонов Г. В.* Тугоплавкие соединения: Справочник по свойствам и применению. М.: Металлургиздат, 1963. 398 с.
344. Ниобий, тантал и их сплавы / Под ред. Е. М. Савицкого. М.: Металлургия, 1966, 331 с.
345. *Goldschmidt H. J., Brand J. A.*— J. Less-Common Metals, 1963, vol. 5, p. 181—187.
346. *Sara R. V.*— J. Amer. Ceram. Soc., 1965, vol. 48, N 5, p. 251—259.
347. *Еременко В. Н., Великанова Т. Д.*— Порошковая металлургия, 1965, с. 7—12.
348. *Fromm E., Roy U.*— Phys. Stat. Sol., 1965, vol. 9, N 2, p. 83—89.
349. *Lange W.* Eigenschaften und Anwendung hochschmelzender und reaktiver Metalle. Leipzig, 1968, S. 7—11.
350. *Захаров А. М., Савицкий Е. М.*— Докл. АН СССР, 1967, т. 177, № 6, с. 1397—1404.
351. *Захаров А. М.*— Изв. вузов. Цветная металлургия, 1974, № 1, с. 129—137.
352. *Киселева В. Н., Захаров А. М., Юдковский С. И.*— Изв. АН СССР. Металлы, 1974, № 2, с. 214—223.
353. *Косолапова Т. Я.* Карбиды. М.: Металлургия, 1968. 299 с.
354. *Ramqvist L.*— Jernkontorets ann., 1968, vol. 152, p. 465—478.
355. *Огородников В. В., Огородникова А. А.*— Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1977, т. 13, № 4, с. 658—662.
356. *Rudy E.*— J. Less-Common Metals, 1973, vol. 33, N 2, p. 245—254.
357. *Захаров А. М.*— Изв. вузов. Цветная металлургия, 1969, № 5, с. 5—14.
358. *Савицкий Е. М., Тылкина М. А., Кониева Л. З.* и др.— Изв. вузов. Цветная металлургия, 1973, № 6, с. 125—134.

359. *Савицкий Е. М., Захаров А. М., Бурханов Г. С., Катаев Р. С.*— В кн.: Металловедение цветных металлов и сплавов. М.: Наука, 1972, с. 17—21.
360. *Захаров А. М., Курганов Г. В., Паршиков В. Г.*— Изв. АН СССР. Металлы, 1973, № 3, с. 224—231.
361. *Савицкий Е. М., Поварова К. Б., Макаров П. В., Угасте Ю. Э.*— В кн.: Общие закономерности в строении диаграмм состояния металлических систем. М.: Наука, 1973, с. 139—143.
362. *Breen M., Stubican V. S.*— J. Amer. Ceram. Soc., 1974, vol. 57, N 3, p. 117—126.
363. *Ведерникова В. А., Поварова К. Б., Попов А. М.* и др.— В кн.: Структура фаз, фазовые превращения и диаграммы состояния металлических систем. М.: Наука, 1974, с. 127—136.
364. *Fromm E., Heinkel O.*— Z. Metallk., 1967, Bd. 58, N 11, S. 803—814.
365. *Gebhardt E., Rotenbacher R., Kvernes J.*— Z. Metallk., 1967, Bd. 58, N 11, S. 790—799.
366. *Mareche J.-F., Rat J.-C., Herold A.*— J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1976, vol. 73, N 1, p. 1—5.
367. *Захаров А. М., Ли Си Хыб, Арбузов В. К.*— Изв. вузов. Цветная металлургия, 1978, № 2.
368. *Bornand J. D., Siemens R. E., Oden L. L.*— J. Less-Common Metals, 1973, vol. 30, N 2, p. 205—210.
369. *Савицкий Е. М., Тылкина М. А., Грибуля В. Б., Казанская Н. К.*— В кн.: Редкие металлы в цветных сплавах. М.: Наука, 1975, с. 31—43.
370. Металловедение и термообработка: Экспресс-информация, 1968, № 48. 35 с.
371. *Parke R. M., Bens F. P.*— Symp. on Materials Gas Turbines (ASTM), 1941, p. 80—88.
372. *Салли А.* Хром. М.: Металлургиздат, 1958. 395 с.
373. *Гендерсон Ф., Квaac С. Г., Вейн Х. Л.* Проблемы современной металлургии, 1955, № 3, с. 62—69.
374. *Sims C. T., Clark J. W.*— Trans. Met. Soc. AIME, 1964, vol. 230, N 5, p. 1168—1177.
375. *Савицкий Е. М., Терехова В. Ф., Буров И. В.* и др. Сплавы редкоземельных металлов. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 267 с.
376. *Терехова В. Ф., Савицкий Е. М.* Иттрий. М.: Наука, 1967. 159 с.
377. *Гриднев В. Н., Трефилов В. И.*— В кн.: Физико-химические исследования жаропрочных сплавов. М.: Наука, 1968, с. 154—169.
378. *Wain H. L., Johnstone S. I. M.*— In: Refractory Metals and Alloys. Applied Aspects Publs, 1966, vol. 3, p. 286—294.
379. *Scruggs D. M.*— Mater. Des. Eng., 1962, vol. 56, N 7, p. 115—121.
380. *Райан Н. Е., Мартин Дж. У.* Новые тугоплавкие металлические материалы. М.: Мир, 1971, с. 77—105.
381. *Моргунова Н. Н., Клыпин Б. А., Бояршинов В. А.* и др. Сплавы молибдена. М.: Металлургия, 1975, 391 с.
382. *Моргунова Н. Н.*— МИТОМ, 1966, № 12, с. 40—44.
383. *Чен В. Х.* Металловедение и термическая обработка: Экспресс-информация. М.: ВИНИТИ, 1967, № 44. 45 с.
384. *Моргунова Н. Н.*— МИТОМ, 1968, № 1, с. 21—24.
385. *Хоникомб Р.* Пластическая деформация металлов/Пер. с англ. под ред. Б. Я. Любова. М.: Мир, 1972, 386 с.
386. Рений в новой технике. М.: Наука, 1970, 203 с.
387. *Czarnecki E. G., Stacy J. T., Zimmerman D. K.* Refractory Metals and Alloys, 1963, vol. 11, p. 395—407.
388. *Mash D. K., Bauer D. W., Schussler M.*— Metal Progr., 1971, vol. 99, N 2, p. 89—94.
389. *Keeler J. H.*— Mach. Des., 1964, vol. 36, N 16, p. 106—108.
390. *Mathauser E. E.*— Austronaut. and Aeronaut., 1964, vol. 2, N 7, p. 66—68.

391. *Bachman W. T.*— Mater. Eng., 1966, vol. 64, N 6, p. 106—108.
392. *Müller E. O.* Brown, Boveri und Co Nachrichten, 1969, Bd. 51, N 7, S. 393—396.
393. Chem. Week, 1968, vol. 103, N 39, p. 43—58.
394. *Lomer W. M.*— Proc. Phys. Soc., 1962, vol. 80, p. 489—492; 1964, vol. 84, p. 327—342.
395. *Гладков А. С., Амосов В. И., Копецкий Ч. В., Левин А. М.* Металлы и сплавы для электровакуумных приборов. М.: Энергия, 1969. 599 с.
396. *Савицкий Е. М., Поварова К. Б., Макаров П. В.* Металловедение вольфрама. М.: Металлургия, 1978. 223 с.
397. *Loucks T. L.*— Phys. Rev., 1966, vol. 143, p. A506—A512; 1965, vol. 139, p. 1181—1198.
398. *Mattheiss L. F.*— Phys. Rev., 1965, vol. 139, p. A1893—1897.
399. *Klopp W. D., Witske W. R., Raffo P. L.*— J. Metals, 1971, vol. 23, N 6, p. 2738—2749.
400. *Наумкин О. П., Михайлов В. Г., Ефимов А. Е., Немировская Ф. С.*— МИТОМ, 1973, № 9, с. 37—39.
401. *Witzke W.*— Met. Trans., 1974, vol. 5, N 2, p. 499—509.
402. *Клыпин Б. А., Манегин Ю. В., Маркин В. Г., Федоров Ю. К.*— МИТОМ, 1971, № 6, с. 44—47.
403. *Подъячев В. Н., Гаврилюк М. К.*— МИТОМ, 1975, № 4, с. 24—28.
404. *Sell H. G., Stein D. F., Stickler R.*— J. Inst. Metals, 1972, vol. 100, p. 275—281.
405. *Semchyshen M., Kalns E.* Climax Molybdenum Company of Michigan. Ann. Arbor, Michigan, 1965, p. 1—25.
406. *Амосов В. М.* и др.— В кн.: Рений в новой технике. М.: Наука, 1970, с. 62—71.
407. *Sell H. G., King C. W.*— Res. Develop., 1972, vol. 23, N 7, p. 18—21.
408. *Балихин В. С., Павловский В. А., Резниченко В. А.*— Цветные металлы, 1974, № 10, с. 59—68.
409. *Ведерникова В. А., Мильман Ю. В., Постнов В. М.* и др.— Металлофизика, 1972, т. 40, с. 45—54.
410. *Horacek.*— Z. Metallk., 1974, Bd. 65, N 4, S. 318—323.
411. *Мороков В. И.* и др.— В кн.: Редкоземельные металлы, сплавы и соединения. М.: Наука, 1973, с. 300—319.
412. *Киффер Р., Седлачек К., Браун Х.*— Проблемы современной металлургии, 1959, № 4, с. 164—177.
413. Металловедение и термообработка: экспресс-информация. М.: ВИНИТИ, 1964, № 32 (реф. 1). 23 с.
414. *Robins D.*— J. Less-Common Metals, 1959, vol. 1, p. 396—401.
415. *Sell H. G., Lamarche A. E.* The Partition of Power in High Current Low Pressure Metal Kapor D. C.— ARCS A theoretical interpretation based on arc meting experimente on tungsten. New York, 1963. 24 p.
416. *Chan J. S., Shin H. S., Byrne J. G.*— Met. Trans., 1972, vol. 3, N 12, p. 3093—4007.
417. *Jaffee R. L.*— J. Metals, 1964, N 5, p. 410—417.
418. *Krautz E., Kuhleman H., Schultz H.*— Z. Metallk., 1968, Bd. 59, N 2, S. 133—137.
419. *Honda T.*— Nippton Tungsten Rev., 1970, N 8, p. 32—35.
420. *Kleppinger D. H.*— In: Progress in Powder Met.: Conf. Proc. P/M Ordnance, Philadelphia, Pa, 1971. New York, vol. 27, p. 85—97.
421. *Андреева Р. Т., Ипатова С. И., Розинова Н. С.* и др. Свойства и применение металлов и сплавов для электровакуумных приборов: Справочное пособие. М.: Энергия, 1973. 336 с.
422. Металлические монокристаллы. Получение и исследование свойств Под ред. Е. М. Савицкого. М.: Наука, 1976. 263 с.
423. *Vertogradskii V. A., Chekhovskoi V. Ya.* High Temp.-High Pressur, 1972, vol. 4, N 6, p. 621—626.

424. *Тылкина М. А., Савицкий Е. М.* Рений.— Труды 2-го Всесоюз. совещ. по проблеме рения. М.: Наука, 1964, с. 5—21.
425. *Maykuth O. L., Holden F. C., Jaffee R. I.* Rhenium. Amsterdam; New York, 1962. 114 p.
426. *Савицкий Е. М.* Перспективы развития металловедения. М.: Наука; 1972. 128 с.
427. *Норткотт.* Проблемы современной металлургии, 1961, № 5, с. 52—67.
428. *Klopp W. D., Witzke W. R.*— J. Less-Common Metals, 1971, vol. 24, N 4, p. 427—444.
429. *Савицкий Е. М., Тылкина М. А., Поварова К. Б., Винокуров В. П.*— Производственно-техн. бюллетень, 1962, № 5, с. 1—5.
430. *Поварова К. Б., Амосов В. М., Тылкина М. А., Савицкий Е. М.*— В кн.: Рений в новой технике. М.: Наука, 1970, с. 85—89.
431. *Маргулис Р. Б., Савицкий Е. М., Тылкина М. А., Арская Е. П.*— В кн.: Исследование и применение сплавов рения. М.: Наука, 1975, с. 113—116.
432. *Кондратов Н. М., Резников М. Д., Савицкий Е. М.* и др.— В кн.: Исследование и применение сплавов рения. М.: Наука, 1975, с. 163—165.
433. *Декабрун И. Е.*— В кн.: Рений. М.: Изд-во АН СССР, 1961, с. 180—187.
434. *Савицкий Е. М., Барон В. В., Ефимов Ю. В.* и др.— Труды института металлургии им. А. А. Байкова АН СССР, 1963, вып. 14, с. 139—148.
435. *Rostoker W., Yamamoto A., Riley R. E.*— Trans. ASM, 1956, vol. 48, p. 560—578.
436. *Ефимов Ю. В., Барон В. В., Савицкий Е. М.*— В кн.: Металловедение и металлофизика сверхпроводников. М.: Наука, 1965, с. 59—67.
437. *Böhm H., Schirra M.*— J. Less-Common Metals, 1967, vol. 12, N 4, p. 280—287.
438. *Ростокер У.* Металлургия ванадия. М.: ИЛ, 1959, 257 с.
439. *Wagner G.*— Techn. Zbl. prakt. Metallbearl., 1965, Bd. 59, N 10, S. 675—684.
440. Ниобий и тантал / Пер. с англ. под ред. В. М. Савицкого. М.: Металлургия, 1968. 255 с.
441. *Пекнер Д.* Некоторые проблемы тугоплавких металлов и сплавов. М.; ИЛ, 1963, с. 92—109.
442. Металловедение и термообработка: Экспресс-информация. М.: ВИНИТИ, 1966, № 19 (реф. 69).
443. *Савицкий Е. М., Дашевская О. Б.*— Металлы, 1967, № 3, с. 152—158.
444. *Шили В. Ф., Уилсон Дж. Л.*— В кн.: Некоторые проблемы тугоплавких металлов и сплавов. М.: ИЛ, 1963, с. 120—129.
445. *Савицкий Е. М., Барон В. В., Бычкова М. И.*— Труды ИМЕТ им. А. А. Байкова АН СССР, 1962, вып. 12, с. 179—186.
446. Metallurgie, 1966, Bd. 73, N 435, S. 8—15.
447. *Elord S. D., Stacy J. T.* Refractory Metals and Alloys, VIII. Applied Aspects Publs, 1966, p. 937—948.
448. High Temperature Materials: 6th Plansee Seminar, June 22—24, 1968, Reutte, Ed. F. Benesovsky.
449. *Тылкина М. А., Цыганова И. А., Савицкий Е. М.*— ЖНХ, 1960, т. 5, вып. 8, с. 1905—1909.
450. *Schmidt F. F., Holden F. C., Ogden H. R., Jaffee R. I.* Investigation of the Properties of Tantalum and its Alloys. WADD Techn. Rept, 1961, p. 61—106.
451. *Мейкус Д., Огден Р.*— В кн.: Некоторые проблемы тугоплавких металлов и сплавов. М.: ИЛ, 1963, с. 57—69.
452. *Тылкина М. А., Савицкий Е. М.* Жаропрочные сплавы на танталовой основе. Авт. свид. № 127036.— Бюлл. изобрет., 1960, № 6, с. 45—84.
453. Металловедение и термообработка: Экспресс-информация. М.: ВИНИТИ, 1965, № 16 (реф. 1). 25 с.
454. *Maykuth D. J., Ogden H. R.*— In: High Temperature Materials, II. 1963, vol. 18, p. 81—99.

455. Титан в промышленности. М.: Оборонгиз, 1961. 243 с.
456. *Еременко В. Н.* Многокомпонентные сплавы титана. М. :Изд-во АН СССР, 1962, 243 с.
457. *Каганович С. Я.* Цирконий и гафний. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 263 с.
458. Цветная металлургия: Экспресс-информация. 1968, № 27 (реф. 98—99). 45 с.
459. *Marnoch K.*— J. Metals, 1965, vol. 17, p. 1225—1247.
460. *Machlin J., Gifmore C. M.*— Metal Progr., 1966, vol. 90 (3), p. 101—123.
461. *Савицкий Е. М., Полякова В. П., Тылкина М. А.* Сплавы палладия. М.: Наука, 1967. 214 с.
462. *Савицкий Е. М., Тылкина М. А., Полякова В. П.*— В кн.: Новые материалы в электроприборостроении. М.: ОНТИприбор, 1965, с. 31—39.
463. Исследование сплавов для термопар/Под ред. Рогельберга.— М.: Металлургия. Цветные металлы, 1976, вып. 51. 104 с.
464. Металловедение и термообработка: Экспресс-информация. М.: ВИНИТИ, 1964, № 4 (реф. 14—15). 55 с.
465. Sci. News, 1968, vol. 93, N 25.
466. Platinum Metals Rev., 1967, vol. 11, N 2, p. 531—542.
467. Металловедение и термообработка: Экспресс-информация. 1968, № 15, с. 5—28.
468. *Савицкий Е. М.* Новые металлические материалы. М.: Знание, 1967. 53 с.
469. Химия и жизнь, 1968, № 8, с. 18—29.
470. *Савицкий Е. М., Бурханов Г. С., Синельникова В. С.* и др.— В кн.: Монокристаллы тугоплавких и редких металлов, сплавов и соединений. М.: Наука, 1977, с. 36—38.
471. *Савицкий Е. М., Барон В. В., Бычкова М. И.*— Труды ИМЕТ им. А. А. Байкова АН СССР, 1962, вып. 12, с. 12—21.
472. *Willens R. H., Buchler E.*— Appl. Phys. Lett., 1965, N 1, p. 25—36.
473. Механические свойства металлических соединений/Под ред. И. И. Корнилова. М.: Металлургиздат, 1962, 300 с.
474. *Симс Ч., Хагель В.* Жаропрочные сплавы/ Под ред. Е. М. Савицкого. М.: Металлургия, 1976. 568 с.
475. *Оделевский В. И.*— ЖТФ, 1951, т. 21, № 6, с. 27—31.
476. *Дульнев В. И.*— ИФХ, 1965, т. 9, № 3, с. 17—21.
477. *Раковский В. С., Силаев А. Ф., Ходкин В. И., Фаткуллин О. Х.* Порошковая металлургия жаропрочных сплавов и тугоплавких металлов. М.: Металлургия, 1974. 184 с.
478. *Савицкий Е. М., Иванова К. Н.* Атомная энергия, 1973, т. 34, № 2, с. 89—92.
479. *Савицкий Е. М., Иванова К. Н.*— Изв. АН СССР. Металлы, 1970 № 5, с. 149—156.
480. *Корнилов И. И., Белоусов О. К., Качур Е. В.* Никелид титана и другие сплавы с эффектом «памяти». М.; Наука, 1977, 180 с.
481. *Томашов Н. Д., Чернова Г. П.*— В кн.: Справы благородных металлов. М.: Наука, 1977, с. 239—241.
482. *Рытвин Е. И.* Платиновые металлы и сплавы в производстве стеклянного волокна. М.: Химия, 1974, 261 с.
483. *Steiner D.*— Nucl. Sci. and Eng., 1975, vol. 9, p. 1568—1608.
484. *Савицкий Е. М., Бурханов Г. С., Заливин И. М.*— Докл. АН СССР, т. 204, № 3, с. 593—598.
485. *Westbrook J. H.*— Met. Trans., 1977, vol. A8, N 9, p. 1327—1360.
486. *Дуглас Д.* Металловедение циркония/Пер. с англ. под ред. А. С. Займовского. М.: Атомиздат, 1975, 360 с.
487. *Чалмерс Б.* Теория затвердевания. М.: Металлургия, 1968, 287 с.
488. *Френкель Я. И.*— Изв. СФХА ИОНХ, 1943, т. 16, вып. 1, с. 50—63.
489. Устойчивость фаз в металлах и сплавах / Под ред. Д. С. Каменецкой. М.: Мир, 1970. 408 с.
490. *Вайнгард У.* Введение в физику кристаллизации металлов. М.: Мир, 1967. 156 с.

491. *Херл Д. Т.*— В кн.: Процессы роста и выращивания монокристаллов. М.: ИЛ, с. 303—412.
492. *Пфанн В.* Зонная плавка. М.: Мир, 1970. 253 с.
493. *Чалмерс Б.* Примеси и дефекты. М.: Металлургиздат, 1960. 287 с.
494. *Овсиенко Д. Е.*— В кн.: Рост и несовершенства металлических кристаллов. Киев: Наукова думка, 1966, с. 164—191.
495. *Walton D., Toller W., Rutter J. W., Winegard W. C.*— Trans. AIME, 1955, vol. 203, p. 1023—1045.
496. *Elbaum C., Chalmers B.*— Canad. J. Phys., 1955, vol. 33, p. 196—204.
497. *Тиллер В. А.*— В кн.: Теория и практика выращивания кристаллов. М.: Металлургия, 1968, с. 338—347.
498. *Teghtoonian E., Chalmers B.*— Canad. J. Phys., 1951, vol. 29, p. 370—387.
499. *Tethtoonian E., Chalmers B.*— Canad. J. Phys., 1952, vol. 30, p. 388—399.
500. *Tammann G.* Textbook of Metallography. New York: Chemical Catalogue Co., 1925—1936.
501. *Yue A. S.*— Trans. AIME, 1946, vol. 167, p. 550—561.
502. *Tiller W. A.*, Liquid Metals and Solidification. Cleveland: ASM, 1958, p. 276—287.
503. *Chadwick G. A.*— Progr. Mater. Sci., 1963, vol. 10, p. 97—109.
504. *Савицкий Е. М., Бурханов Г. С., Кузьмищев В. А.*— В кн.: Металлические монокристаллы. Получение и исследование свойств. М.: Наука, 1976, с. 20—22.
505. *Авраамов Ю. С., Ливанов Л. К., Охотин А. С.* и др. В кн.: Космическое материаловедение и технология. М.: Наука, 1977, с. 35—48.
506. *Неустроев А. А., Ходоровский Г. Л.* Вакуумные гарниссажные печи. М.: Металлургия, 1967. 344 с.
507. *Моргунова Н. Н., Клыпин Б. А., Бояршинов В. А.* и др. Сплавы молибдена. М.: Металлургия, 1975, 391 с.
508. *Духин А. А.* Проблемы металловедения и физики металлов, 1959, № 6, с. 407—419.
509. *Manzone M. C., Brigs J. Z.*— J. Less-Common Alloys of Molybdenum. New York, 1962, 364 p.
510. *Савицкий Е. М., Барон В. В., Фролов В. А.*— В кн.: Вопросы теории и применения редкоземельных металлов. М.: Наука, 1964, с. 138—147.
511. *Абрамов О. В.* Кристаллизация металлов в ультразвуковом поле. М.: Металлургия, 1972. 251 с.
512. *Шатачин О. А., Сладкоштеев В. Т., Варбазаров М. А.* и др. Горизонтальное напрерывное литье цветных металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1974. 175 с.
513. *Duhaj P., Sitek J., Prejsa M., Butvin P.*— Phys. status solidi (a), 1976, Bd. 35, S. 223—233.
514. *Duhaj P., Barancok D., Ondreika A.*— J. Non-Cryst. Solids., 1976, vol. 21, N 3, p. 411—428.
515. *Butvin P., Duhaj P.*— Czechoslovak J. Phys., 1976, vol. B26, p. 469—476.
516. *Maringer R. F., Mobley C. E., Collings E. W.* Rapidly Quenched Metals Secma Internazional Conference Section I/Ed. by U. S. Grand, B. C. Giesen. Mass. Inst. Technol., 1975, p. 29—36.
517. *Masumoto Tsuyoshi, Inoue Akinisa, Kimura Hisamichi.*— J. Jap. Inst. Metals. 1977, vol. 41, N 7, p. 730—737.
518. *Таран Ю. Н.*— МИТОМ, 1977, № 10, с. 19—22.
519. *Chen H. J.*— Acta met., 1974, vol. 22, N 7, p. 897—900.
520. *Глазов В. М., Вигдорович В. Н.*— Докл. АН СССР, 1958, т. 119, № 5, с. 924—935.
521. *Петров Д. А., Буханова А. А.*— Изв. АН СССР. ОХН, 1949, № 4, с. 396—409.
522. *Паварс И. А., Баум Б. А., Гельд П. В., Юрьев Г. С.*— Кристаллография, 1971, т. 18, № 3, с. 606—609.

523. *Глазов В. М.* Проблемы металловедения цветных сплавов. М.: Наука, 1978, с. 181—192.
524. *Новиков И. И.* Горячеломкость цветных металлов и сплавов. М.: Наука, 1966. 231 с.
525. *Шоршоров М. X.* Металловедение сварки стали и сплавов титана. М.: Наука, 1965. 247 с.
526. *Чернышова Т. А.* Докт. дис. М.: ИМЕТ АН СССР, 1977.
527. *Чернышова Т. А., Шоршоров М. X.* Горячие трещины в сварных соединениях тугоплавких металлов. ЛДНТП, 1968. 47 с.
528. *Бочвар А. А., Свидерская З. А.*— Изв. АН СССР. ОТН, 1945, № 9, с. 12—21.
529. Механические свойства металлических соединений / Пер. с англ. под ред. И. И. Корнилова. М.; Металлургиздат, 1962, 300 с.
530. *Осипов К. А.*— Изв. АН СССР. ОТН, 1949, № 9, с. 11—24.
531. *Просвирин В. И.* Влияние внешнего давления на фазовые превращения в чугуне и стали. М.: Машгиз, 1948. 211 с.
532. *Кишкин С. Т., Петрусевич Р. Л.*— Изв. АН СССР. ОТН, 1948, № 1, с. 13—21.
533. Введение в технологию электронно-лучевых процессов. М.: Металлургия, 1965. 210 с.
534. *Ерохин А. А.* Плазменная плавка. М.: Металлургия, 1975, 188 с.
535. *Крупин А. В., Линецкий Б. Л., Зарапин Ю. Л.* и др. Вакуумные прокатные станы. М.: Машиностроение, 1973. 231 с.
536. *Павлов И. М.* Теория прокатки. М.; Металлургиздат, 1950, 610 с.
537. *Бурханов С. Ф.* Высотно-поперечная прокатка труднодеформируемых металлов и сплавов, применяемых в электронной технике.— Обзоры по электронной технике. Сер. Материалы, вып. 70. М.: Ин-т «Электроника», 1968. 96 с.
538. *Белов А. Ф.*— В кн.: Проблемы металловедения цветных сплавов. М.: Наука, 1978, с. 5—13.
539. Ниобий и тантал / Под ред. Е. М. Савицкого. М.: Металлургия, 1968. 255 с.
540. *Пихтовников Р. В., Завьялов В. И.* Штамповка листового материала взрывом. М.: Машиностроение, 1964. 375 с.
541. *Агте К., Вацек И.* Вольфрам и молибден. М.: Энергия, 1964. 367 с.
542. *Chang W. H., Perlmutter I.*— High-Temp. Mater., 1963, N 18, p. 347—358.
543. Металловедение и термообработка: Экспресс-информация. 1968, № 14. 23 с.
544. *Целиков А. И.* Прокатные станы. М.: Металлургиздат, 1946. 560 с.
545. *Крупин А. В., Соловьев В. Я.* Пластическая деформация тугоплавких металлов. М.: Металлургия, 1971. 350 с.
546. *Бочвар А. А., Свидерская З. А.*— Изв. АН СССР. ОТН, 1947, № 2, с. 349—355.
547. *Пресняков А. А.* Сверхпластичность металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1969. 173 с.
548. Сверхпластичность металлических материалов / Под ред. М. X. Шоршорова и А. С. Тихонова. М.: Наука, 1973. 243 с.
549. *Кайбышев О. А.* Пластичность и сверхпластичность металлов. М.: Металлургия, 1975. 279 с.
550. *Грабский М. В.* Структурная сверхпластичность металлов. М.: Металлургия, 1975. 270 с.
551. *Avery D. H., Backofen W. A.*— Trans. ASM, 1966, vol. 59, p. 755—761.
552. Металлургия ядерной энергетики и действие облучения на материалы. М.: Металлургиздат, 1956. 714 с.
553. *Sood D. K.*— Phys. Lett., 1978, A68, N 5—6, p. 469—472.
554. *Григорович В. К.* Итоги науки и техники. ВИНИТИ. Сер. Металловедение и термическая обработка, 1978, № 12, с. 5—26.
555. *Падурец Л. Н., Чертков А. А., Михеева В. И.*— Изв. АН СССР. Неорган. матер., 1978, 14, № 9, с. 1624—1628.

556. *Арбузов М. П., Голуб С. Я., Хаенко Б. В.*— Докл. АН УССР, 1978, А, № 11, с. 1035—1038.
557. *Müller-Krumbhaar H., Langer J. S.*— Acta Met., 1978, v. 26, N 11, p. 1681—1687.
558. *В. А. Муминов, С. Мухаммедов.* Ядернофизические методы анализа газов в конденсированных средах. Ташкент: Фан, 1977. 206 с.
559. Сплавы редких и тугоплавких металлов с особыми физическими свойствами. М.: Наука, 1979, 304 с.
560. *Petzer G., Röser K.* — Z. *Mettallkunde*, 1978, No 16, S. 569—585.
561. *Савицкий Е. М., Успенский Ю. А., Мазин И. И.* — Докл. АН СССР, 1979, т. 224, №4, с. 881—884.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие 3

Введение 4

ГЛАВА I
ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

1. Принципы и закономерности физико-химического анализа 7
2. Топология и метрика химической диаграммы 11
3. Строение и кристаллохимические факторы образования металлических фаз 16
4. Термодинамическое описание фазовых равновесий . . . 25
5. Применение ЭВМ в физико-химическом анализе 39

ГЛАВА II
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ И ДИАГРАММ СОСТАВ—СВОЙСТВО

1. Основные закономерности изменения физических свойств и дальнейшее развитие экспериментальных методов физико-химического анализа 45
2. Некоторые особенности изменения структуры и физических свойств систем в монокристаллическом состоянии 56
3. Экспериментальная техника приготовления и анализа образцов 67
4. Методы планирования эксперимента 76

ГЛАВА III
ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

1. Кристаллические и аморфные тела 79
2. Кристаллическая структура и природа межатомной связи 80
3. Кристаллографические дефекты 92
4. Основные физические свойства 97
5. Применение электронной теории металлов для решения задач физико-химического анализа 107

ГЛАВА IV
ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

1. Взаимодействие металлов IVA—VIII групп (в пределах каждой группы) 115
2. Взаимодействие металлов VA и VIA групп между собой и с металлами других групп 117
3. Взаимодействие рения с другими тугоплавкими металлами 133
4. Некоторые тройные и многокомпонентные системы редких металлов 135
5. Взаимодействие редких металлов с примесями внедрения 142

ГЛАВА V
СПЛАВЫ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

1. Сплавы хрома 156
2. Сплавы молибдена 158
3. Сплавы вольфрама 162
4. Сплавы рения 169
5. Сплавы ванадия 173
6. Сплавы ниобия 174
7. Сплавы тантала 177
8. Сплавы титана, циркония, гафния 179
9. Сплавы платиновых металлов 180
10. Металлические соединения 183

ГЛАВА VI
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

1. Кристаллизация металлов из расплава 187
2. Особенности формирования структуры роста при выращивании монокристаллов тугоплавких металлов из расплава 202
3. Кристаллизация эвтектических систем 208

ГЛАВА VII
ПРИМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА К РЕШЕНИЮ ЗАДАЧ ВЫПЛАВКИ И ОБРАБОТКИ СПЛАВОВ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

1. Научные предпосылки выбора режимов плавки, пластической деформации и термообработки 214
2. Особенности условий плавки и обработки редких металлов и сплавов 223

Заключение 231

Литература 236

ЕВГЕНИЙ МИХАЙЛОВИЧ САВИЦКИЙ,
ГЕННАДИЙ СЕРГЕЕВИЧ БУРХАНОВ

РЕДКИЕ МЕТАЛЛЫ И СПЛАВЫ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ

Утверждено к печати
Институтом металлургии им. А. А. Байкова
Академии наук СССР

Редактор издательства Н. Н. Прокофьева
Художник Д. А. Шпанов
Художественный редактор С. А. Литвак
Технический редактор Н. Н. Плохова
Корректор П. А. Пирязев

ИБ № 16459

Сдано в набор 10.08.79
Подписано к печати 30.11.79
Т-21707. Формат 60×90¹/₁₆
Бумага типографская № 1
Гарнитура обыкновенная
Печать высокая
Усл. печ. л. 16,12. Уч.-изд. л. 17,5
Тираж 1950 экз. Тип. зак. 2251
Цена 2 р. 70 к.

Издательство «Наука»
117864 ГСП-7, Москва, В-485, Профсоюзная ул., 90

2-я типография издательства «Наука»
121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 10